BEITRAG ZUR KENNTNIS DER TRENNUNG VON ANTIMON UND ZINN MITTELS OXALSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

(MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE SEKTION)

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VON

FRITZ HENZ

AUS AARAU.

BEGUTACHTET VON DEN HERREN:

PROF. DR. A. WERNER,

PROF. DR. F. P. TREADWELL.

LEIPZIG

DRUCK VON METZGER & WITTIG

1903.

BEITRAG ZUR KENNTNIS DER TRENNUNG VON ANTIMON UND ZINN MITTELS OXALSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

(MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE SEKTION)

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VON

FRITZ HENZ

AUS AARAU.

BEGUTACHTET VON DEN HERREN:

PROF. DR. A. WERNER,

PROF. DR. F. P. TREADWELL.

LEIPZIG

DRUCK VON METZGER & WITTIG

1903.

Die vorliegende Arbeit führte ich März 1902 bis Juli 1903 im analytisch-chemischen Laboratorium des eidg. Polytechnikums aus. An dieser Stelle sei es mir gestattet, meinem lieben Lehrer,

Herrn Prof. Dr. **F. P. Treadwell,**

meinen gröfsten Dank auszusprechen für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit, besonders aber für die grofse Zuvorkommenheit und Gründlichkeit, mit der er mich während meiner $2^1/_2$ Jahre Assistentenzeit in die analytische Praxis einführte.

MEINEN LIEBEN ELTERN.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549811_0147

Nachdem die Neubearbeitung der Trennung der Metalle Antimon und Zinn nach Clarke [1] durch Rössing [2] veröffentlicht worden, veranlafste mich Herr Prof. F. P. Treadwell, diese bestechende Methode nachzuprüfen. Ich hatte kurz vorher bei der Analyse einer Serie Lagermetalle Gelegenheit gehabt, die grofsen Schwierigkeiten kennen zu lernen, die die Trennung der beiden Metalle verursacht. Ein Versuch, nach Rose das Oxydgemisch mit Natron zu schmelzen und die Schmelze mit wässerigem Alkohol auszuziehen, gab einen Einblick in die Weitläufigkeit dieser Methode, und die elektrolytische Arbeitsweise zeigte sich bei weitem nicht so zuverlässig, wie man aus der Literatur entnehmen möchte.

Obgleich die von Rössing veröffentlichten Zahlen grofses Zutrauen erwecken, vermifst man, dafs sie nicht an Substanzen von konstanter Zusammensetzung erhalten worden sind; er hat nur Lagermetalle verarbeitet. Es spricht gewifs zu Gunsten einer Methode, wenn sie bei mehrmaliger Anwendung auf dieselbe Substanz übereinstimmende Resultate liefert; das schliefst jedoch nicht aus, dafs ihr konstante Fehler anhaften. Ich unternahm, diese Trennung zu studieren, ausgehend von genau bekannten Mengen der beiden Metalle, und ich suchte Aufschlufs zu erhalten über den Einfluss verschiedenster Versuchsabänderungen. Ehe aber an eine Trennung gedacht werden konnte, war es notwendig, die Bestimmungsweisen der zwei Metalle des genauesten kennen zu lernen, denn auf diesem Gebiete gehen die Ansichten verschiedener Forscher über den Wert einzelner Methoden noch weit auseinander.

---

[1] *Chem. News* **21**, 124.

[2] *Zeitschr. analyt. Chem.* **41** (1902), 1.

Da ich von der Lagermetallanalyse ausgehend zur vorliegenden Arbeit kam, und da die Bestandteile dieser Legierungen aus der Aufschliefsung immer in Verbindungen der höheren Oxydationsstufen hervorgehen, sind die Versuche nur mit fünfwertigem Antimon und vierwertigem Zinn ausgeführt worden.

A. Antimon.

Ausgangsmaterial.

Das schönste Antimonpräparat ist der Brechweinstein; dieser war jedoch aus zwei Gründen als Ausgangsmaterial unbrauchbar. Das zweimal umkrystallisierte Salz ergab nach der Trisulfidmethode höhere Werte für den Antimongehalt, wie der Formel entspricht. Ich führte Wasserbestimmungen aus[1] und fand durch Erwärmen im Dampfschrank bis zur Gewichtskonstanz in zwei Proben von je 1 g 2.28% und 2.12% Wasser. Nach der Formel berechnet sich ein Gehalt von 2.71%. Das Salz zeigt demnach keine konstante Zusammensetzung.[2] Ein zweiter Übelstand bestand darin, dafs das Material bleihaltig war. Mit Schwefelalkali behandelt, blieben schwarze Flocken zurück, die, in Salpetersäure gelöst und mit Schwefelsäure abgeraucht, in der grofsen Hauptsache unlösliches Bleisulfat ergaben. Am Kohlensodastäbchen war der Niederschlag zu einem duktilen Bleikorn zu reduzieren. Er entsprach einem Gehalt von 0.08% Blei. Durch Umkrystallisieren ist diese Verunreinigung nicht zu entfernen.

Ein viel zuverlässigeres Ausgangsmaterial ist das Metall selbst. Kahlbaums Präparat ist aufserordentlich rein und als Urmaterial für Antimonstudien sehr zu empfehlen. Die Analyse, von 10 g ausgehend, ergab:

Eisen . . .	0.012%
Kupfer . .	0.004 „
Blei . . .	0.003 „
Summe der Verunreinigung:	**0.019%**

Andere Metalle, deren Sulfide schwefelalkaliunlöslich sind, wurden nicht gefunden. Die Prüfung auf Arsen nach Piloty und Stock[3]

[1] Nach *Lieb. Ann.* **26**, 132.

[2] Siehe auch F. E. Hale, *Journ. Am. Soc.* **24**, 828; (*Chem. Centrbl.* **1902** II, 1034).

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 1624.

fiel negativ aus, ebenso die Prüfung auf Zinn. Letztere führte ich folgendermafsen aus: 7 g Metall wurde in der Porzellanreibschale zu feinstem Pulver zerrieben und in einen Kolben mit eingeschliffenem Stopfen gebracht. Ich füllte mit Kohlensäure und liefs 10 ccm konz. Salzsäure 48 Stunden unter oftmaligem Umschütteln kalt darauf einwirken. Die Säure wurde abgezogen, wenig verdünnt und filtriert. Mit Quecksilberchlorid versetzt, trat keine Spur einer Trübung auf.

Im Anschlufs an die vorzügliche, von Ost vorgeschlagene Methode des Reinigens von Elektrolysierschalen von Antimon [1] versuchte ich, abgewogene Metallproben in weinsäuregesättigter Salpetersäure zu lösen. Man bedarf jedoch von beiden Säuren einen so grofsen Überschufs, um die Ausscheidung basischer Salze zu verhindern, dafs sich die Arbeitsweise für kompaktes Metall nicht empfiehlt.

Das Metall mufste mit Königswasser aufgeschlossen werden. Die Schwierigkeiten, diese Operation ohne Verlust auszuführen, schliefsen es aus, für jeden Versuch eine kleine Probe zu lösen. Ich war genötigt, eine gröfsere Probe aufzuschliefsen, auf ein bekanntes Volumen zu verdünnen und hiervon jedesmal Proben mit der Pipette zu nehmen. Da man das Antimon in der Analyse in den meisten Fällen in Schwefelalkali gelöst zur Verarbeitung erhält, habe ich mich bald entschlossen, meine Lösungen von dieser Art herzustellen.

Die Halogenverbindungen des fünfwertigen Antimons sind nicht sehr flüchtig. Immerhin zeigte ein Destillationsversuch, ausgeführt mit einer konzentrierten, mittels Salzsäure und Brom hergestellten Antimonlösung, in einer Serie von fünf Fraktionen in jeder wägbare Mengen des Metalles.

Zur Aufschliefsung wurden verschiedene Oxydationsmittel im Verein mit konz. Salzsäure geprüft. Der geringen Flüchtigkeit des Chlorids wegen wurden die Versuche am Rückflufskühler ausgeführt. Antimon löst sich sehr glatt in Salzsäure auf Zusatz von Brom. Man wägt das etwas zerkleinerte Metall in einen Rundkolben von 500 ccm Inhalt, übergiefst es mit der Säure, setzt den eingeschliffenen Stopfen mit Kühlerrohr und Scheidetrichter auf und läfst in der Kälte destilliertes Brom eintropfen. Das schwere Halogen trifft unter der Salzsäure mit dem Metall zusammen; es

[1] *Zeitschr. angew. Chem.* **1901**, 827.

tritt unter Knattern Verbindung ein. Schliefslich erwärmt man, um die Reaktion zu unterstützen. Sollte die Brommenge noch nicht genügen, so mufs man erkalten lassen, bevor man einen weiteren Zusatz macht, sonst verflüchtigt sich das Brom beim Auffallen auf die heifse Flüssigkeit, ohne in Reaktion zu treten. Weniger glatt löst sich Antimon in Königswasser. Man mufs jedenfalls schon zu Beginn genügend Salzsäure zufügen, sonst scheiden sich im Laufe der Operation basische Salze aus, die sich auch auf Zugabe von sehr viel Salzsäure kaum wieder lösen. Merkwürdiger Weise lösen sich diese Antimonverbindungen auch nicht in Schwefelalkali. Trotz langen Siedens und mehrmaligen Erneuerns des Schwefelalkalis verändern sich die weifsgrauen Flocken nicht. Dagegen läfst sich der Niederschlag, nach dieser Behandlung abfiltriert, in konzentrierter Salzsäure lösen, und dann gelingt es, auch diesen Anteil ziemlich vollständig in das Sulfosalz zu überführen.

Vielleicht gibt diese Beobachtung den Schlüssel zu der Erscheinung, dafs in der Lagermetallanalyse die Trennung des Antimons und Zinns von den übrigen Metallen so weitläufige Arbeit verursacht. Selbst wenn man nach Rössing mit Königswasser aufschliefst, geht bei der Behandlung mit Schwefelalkali nicht alles Antimon und Zinn in Lösung, und das bei Legierungen, bei denen die genannten zwei Metalle 90 % ausmachen. Die bei der Trennung entstehenden unlöslichen Sulfide von Kupfer, Blei, Eisen u. s. w. sind dichte Niederschläge, denen man ein Einschliefsen von Fremdkörpern nicht zumuten würde. Wenn die Legierung gar nach der älteren Arbeitsweise, ohne Anwendung von Salzsäure, mit Salpetersäure allein aufgeschlossen wird, dann macht das zurückgehaltene Antimon einen noch viel gröfseren Anteil aus. Es spricht zu Gunsten des Lösens in Bromsalzsäure, dafs dort die genannten Schwierigkeiten sich nicht bemerkbar machten, und es ist nicht ausgeschlossen, dafs eine auf dieses Lösungsmittel aufgebaute Aufschliefsungsmethode für Lagermetalle grofsen Erfolg hätte.

Da mir bei der Herstellung der Antimonsulfosalzlösungen so merkwürdige Verhältnisse begegnet sind, die in der Literatur wohl noch nicht beschrieben sind, mag die Beschreibung der Herstellung einer solchen Interesse finden:

---

[1] *Zeitschr. analyt. Chem.* **41** (1902), 1.

10 g „Antimon Kahlbaum“ werden von der Barre gebrochen und mit Salzsäure 1 : 1 so lange behandelt, bis sich auf dem Metall keine gelben Höfe mehr bilden (Eisen, wohl aus der Gufsform stammend). Man wäscht mit Wasser, dann mit Alkohol und mit Äther und zerkleinert das Material in einer zuvor erwärmten Porzellanreibschale. Hierauf wird es in den Seite 7 beschriebenen Rundkolben eingewogen und bei aufgesetztem Kühler mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure übergossen. Man erwärmt ziemlich stark und gibt 18 ccm konzentrierte Salpetersäure in kleinen Anteilen ein. Das Metall löst sich glatt. Man kocht, bis kein Chlor mehr auftritt. Dann läfst man erkalten, spült den Kühler aus, gibt 27 g reinstes Natron gelöst dazu und Schwefelnatrium- oder Schwefelkaliumlösung[1]. Zuerst färbt sich die durch den Zusatz des Alkalis entstandene Paste lichtorange, dann geht die Farbe in eine schmutzigweifsgraue über. Man erwärmt bis nahe zum Sieden. Dann klärt sich die Flüssigkeit, sofern ein Überschufs Schwefelalkali vorhanden ist, fast plötzlich unter leiser Gasentwickelung. Ungelöst bleiben dunkle, voluminöse Flocken, die sich bald am Boden des Kolbens sammeln. Man dekantiert durch ein Filter in einen kalibrierten Literkolben. Der Rückstand wird mehrmals mit frischem Schwefelalkali erhitzt. Er verringert sich nicht mehr Nach 4—5maliger Behandlung bringt man ihn auf das Filter und wäscht mit schwefelalkalihaltigem Wasser. (Reines Wasser gibt trübe Filtrate.) Nach dem Trocknen besteht der Filterinhalt aus einem zum teil schwarzen, zum teil weifsen sandähnlichen Pulver. Man entleert in ein Porzellanschälchen, gibt die Filterasche dazu und erwärmt kurze Zeit mit konz. Salzsäure. Fast alles löst sich auf. Man macht mit Natron alkalisch, setzt Alkalisulfid hinzu, erwärmt und filtriert. Der Niederschlag besteht nun aus den Sulfiden der Verunreinigungen. Das Filtrat, nach S. 22 f. mit Salzsäure zersetzt und der Niederschlag

abfiltriert und im Kohlensäurestrom erhitzt, ergibt: 0.0350 g Sb_2S_3
entsprechend: **0.0250** g Sb

welches sich somit beim Aufschliefsen von 10 g Metall mit Königswasser in schwefelalkaliunlöslicher Form vorfand.

[1] Darstellung siehe S. 38. Es hat sich nirgends ein Vorzug der einen vor der anderen geltend gemacht. Das Kaliumsalz ist etwas leichter löslich. Hier wurde Natriumsulfid benutzt.

Alle zu dieser Arbeit verwendeten Maſskolben und Pipetten waren mit destilliertem Wasser ausgewogen. Allen Berechnungen liegen die korrigierten Volumen zu grunde.

1. Bestimmung des Antimons als Trisulfid.

Unter allen Methoden ist diese die naheliegendste, denn man erhält das Antimon in der Analyse immer in Form seiner Sulfide, und das Pentasulfid geht nach Rose [1] schon durch längeres Erhitzen auf 200—230° in Trisulfid und Schwefel über. Fresenius [2] hat diese Wägeform zuerst angewendet; später haben Paul [3] und bald darauf Lwoff [4] seine Versuche wiederholt und die Resultate bestätigt. Nun erfährt diese Methode in letzter Zeit eine ganz vernichtende Kritik durch Petriccioli und Reuter [5]. Angesichts solch widersprechender Beurteilung schien es wertvoll, sie einer eingehenden Prüfung zu unterwerfen.

Das durch Fällen mit Schwefelwasserstoff entstehende rote Antimonsulfid wird durch Erhitzen im Kohlensäurestrom in die zur Wägung allein sich eignende graphitfarbene Modifikation überführt. Dabei geht zugleich der Zerfall des Pentasulfids und das Wegsublimieren des Schwefels vor sich. Fresenius sammelt das Sulfid auf einem gewogenen Papierfilter, trocknet, wägt und erhitzt einen Anteil im Porzellanschiffchen im trockenen Kohlensäurestrom. Handelt es sich um kleine Mengen, so verwendet er Asbestfilterrohre, gröfsere Niederschläge können nicht darin verarbeitet werden, weil diese sich zu schnell verstopfen [6]. Durch diese Rohre leitet er Kohlensäure und erhitzt sie mit freier Flamme. Paul hat mit Vorteil Goochtiegel zu dieser Antimonbestimmung verwendet. Infolge ihrer grofsen Filterfläche haben sie beträchtliche Vorteile vor den Asbestrohren. Sie können wie diese mit dem Niederschlag zugleich dem Erhitzen unterworfen werden und erlauben beliebige Mengen Sulfid zu filtrieren und auszuwaschen. Mit ihnen kann man das weitläufige Arbeiten mit Papierfiltern ganz umgehen. Um sie erhitzen zu können, schlägt Paul folgenden Apparat vor: Der Tiegel

[1] Handbuch d. analyt. Chem. 6. Aufl. (Finkener) II, S. 295.
[2] Lehrbuch der quantitat. Analyse. 5. Aufl., S. 295.
[3] *Zeitschr. analyt. Chem.* **31**, 537.
[4] Inaug.-Dissert., Zürich 1893.
[5] *Zeitschr. angew. Chem.* **1901**, 1179.
[6] Vergl. auch Paul, *Zeitschr. analyt. Chem.* **31**, 539.

wird in eine Glaspfeife gesetzt, die über dem Boden eines zylindrischen, aus Kupferblech mit Asbestpappeumkleidung hergestellten Luftbades gehalten wird. Die Pfeife sowie das Luftbad werden je mit einem Uhrglas bedeckt. Ein seitlich oben angebrachtes Thermometer erlaubt, die Temperatur zu messen [1]. Diese soll nach Paul 220—230° nicht übersteigen. Er sowohl wie Lwoff geben Zahlen als Belege, die die Methode vorteilhaft empfehlen.

Ich arbeitete mit zwei Luftbädern, die ich hier habe anfertigen lassen. Zuerst schienen sich Petriccioli und Reuters Erfahrungen zu bestätigen. Soweit es sich um Trisulfidniederschläge handelte, mochten die Resultate noch befriedigen. Bei Pentasulfid aber zeigte es sich, dafs die Substanz die fraglichen zwei Schwefelatome bei der vorgeschriebenen Temperatur nur sehr langsam abgibt, dafs aber das Abnehmen der Tiegel über den Zustand des Trisulfids hinaus immer weiter geht. Für jede Stunde Erhitzens ergab sich eine Abnahme von 0.5 bis 1 mg.

0.1476 g Sb gelöst, als Sb_2S_5 gefällt, im CO_2-Strom erhitzt:

5 Stdn.	150°	Sb_2S_3	Sb
$2^1/_2$ Stde.	200°	0.2027	0.1447
$3^1/_2$ Stde.	206°	0.1995	0.1424
$1^1/_4$ Stde.	220—230°	0.1975	0.1410
$3^1/_4$ Stde.	230—235°	0.1928	0.1377
$3^1/_4$ Stde.	230—235°	0.1892	0.1351
$^3/_4$ Stde.	240—250°	0.1883	0.1344

Dabei ging die sattgrauschwarze Farbe des Niederschlages in eine immer mehr weifse über; es war auf irgend eine Weise Oxydation eingetreten.

Zuerst ersetzte ich die Schwefelsäure, die bisher zum Trocknen der Kohlensäure gedient hatte, durch Chlorcalcium, um vor ihren Dämpfen gesichert zu sein: Die Übelstände blieben jedoch dieselben; es mufste eine Oxydation eintreten durch die verwendete Kohlensäure, indem diese entweder lufthaltig war oder durch das Sulfid zu Kohlenoxyd reduziert wurde. Die Kohlensäure, einem luftfrei gefüllten Kipp [2] entnommen, wurde über glühendes Kupfer geleitet, um den in der verdünnten Salzsäure des Entwicklers gelösten Sauerstoff zu entfernen. Gleichwohl nahmen die Tiegel immer mehr ab, das Sulfid wurde immer heller. Um fest-

[1] Siehe Figur auch in Treadwell, Lehrb. der quant. Analyse.

[2] Henz, *Chem. Ztg.* **26**, 386.

zustellen, ob die Oxydation stattfindet auf Kosten des Sauerstoffs der Kohlensäure, führte ich folgenden Versuch aus:

Antimonsulfid, aus Brechweinstein gefällt, wurde in ein Asbestrohr filtriert und dieses in ein etwas weiteres Glasrohr geschoben, welches seinerseits horizontal durch die Tuben eines gewöhnlichen blechernen Trockenschrankes gelegt war. Die Kohlensäure durchstrich eine Waschflasche mit Permanganat (um oxydierbare Gase zu entfernen), ein Rohr mit glühendem Kupfer, eine Flasche mit Bikarbonatlösung und endlich ein Chlorcalciumrohr. In Nachahmung des bewährten Vorgehens bei Stickstoffbestimmungen fing ich das Gas nach dem Durchstreichen des Antimonsulfidrohrs in einem Azotometer mit Kalilauge auf. Ein solches stand mir zur Verfügung, das einen Liter Lauge faſste. Der Gasrest wurde in einer Hempelschen Phosphorpipette von Sauerstoff befreit und darauf längere Zeit mit ammoniakalischem Kupferchlorür geschüttelt, um einen Kohlenoxydgehalt zu ermitteln.

Das Sulfidrohr wurde erhitzt und das Gas aufgefangen während:

1. 8 Stunden auf 230—240°. Gasrest 18.6 ccm.

	Vorher	Nachher	Absorbiert
Phosphorpipette . .	18.6 ccm	18.6 ccm	0.0 ccm
Kupferchlorürpipette	18.6 „	17.3 „	1.3 „

Danach wäre gebildet worden pro Stunde 0.16 ccm CO. Dem entspricht eine Abnahme des Sulfids pro Stunde um 0.00008 g nach der Annahme:

$$Sb_2S_3 + 9CO_2 = 3SO_2 + Sb_2O_3 + 9CO.$$

2. $8^1/_4$ Stunden auf 272—295—300°. Gasrest 27.5 ccm.

	Vorher	Nachher	Absorbiert
Phosphorpipette . .	27.5 ccm	26.6 ccm	0.9 ccm
Kupferchlorürpipette	26.6 „	23.6 „	3.0 „

Danach wäre gebildet worden pro Stunde 0.36 ccm CO. Dem entspricht eine Abnahme des Sulfids pro Stunde um 0.00022 g.

Die Wägung des Filterrohres ergab während der Gesamterhitzungsdauer von 20 Stunden nur eine Abnahme von 1.5 mg. Das Sulfid war schwarzgrau geblieben. Dieser Umstand und die weit hinter der erwarteten zurückgebliebene Kohlenoxydmenge bewog mich, einen blinden Versuch mit demselben Apparate auszuführen, jedoch ohne Sulfidrohr. Ich erhielt während

7 Stunden Erhitzens auf 270—290° einen Gasrest von 27.3 ccm.

	Vorher	Nachher	Absorbiert
Phosphorpipette . .	27.3 ccm	26.4 ccm	0.9 ccm
Kupferchlorürpipette	26.4 „	21.8 „	4.6 „

Danach wäre gebildet worden pro Stunde 0.66 ccm CO, und der Versuch ohne Antimonsulfid ergibt eine höhere Zahl wie diejenigen mit Sulfid. Ich liefs es dahingestellt, dem Grund der teilweisen Absorption des Gasrestes in Kupferchlorür nachzuforschen. Um aber ganz sicher zu gehen, erhitzte ich einen Antimonsulfidtiegel in Pauls Apparat im Stickstoffstrome (hergestellt aus Luft durch völlige Absorption des Sauerstoffs mittels glühenden Kupfers). Er zeigte ein analoges Abnehmen wie in Kohlensäure. Diese Versuche ergeben das Resultat: Antimontrisulfid vermag Kohlensäure nicht zu Kohlenoxyd zu reduzieren, und für das Mifslingen mufs der Paulsche Erhitzungsapparat verantwortlich gemacht werden.

Da das Sulfidrohr im Kohlenoxydversuch im Gewicht so konstant geblieben war, gab dieser die Richtung an, nach der nun gearbeitet wurde. Filterrohre, die durch eine passende Abänderung (siehe S. 19) bedeutende Vergröfserung der Filterfläche erhalten hatten, wurden in ein weites Glasrohr eingeschlossen und unter Durchleiten von Kohlensäure im Luftbade erhitzt. Später ergab es sich, dafs auch Goochtiegel, trotz der horizontalen Lage, leicht in derselben Apparatur erhitzt werden können. Aus einer grofsen Anzahl Versuche geht hervor, dafs man Antimontrisulfid ohne den geringsten Verlust auf über 300° erhitzen darf. Bei dieser Temperatur geht Pentasufid sehr rasch und vollständig in Trisulfid über. Die Gewichtskonstanz geht regelmäfsig bis innerhalb der einzelnen Zehntelmilligramme. Die Resultate von Paul und von Lwoff erweisen sich vollständig richtig. Dagegen ist Pauls Erhitzungsapparat nur unter ganz glücklich getroffenen Umständen im stande, Antimonsulfide vor Oxydation zu schützen. Mit folgendem, von mir konstruierten Apparat erhielt ich tadellose Resultate. Er ist leicht aus in jedem Laboratorium zu findenden Apparaten zusammenzustellen und eignet sich zu jeglichem Erhitzen von Goochtiegeln oder Filterrohren in einem beliebigen Gasstrom auf Temperaturen, die mit dem Thermometer noch zu messen sind.

Ein Trockenschrank, 18 cm lang, 10 cm hoch, aus dünnem Kupferblech mit aufgenietetem dickeren Kupferboden, der auf der Decke einen Tubus mit dem durch einen Asbestpapierstopfen befestigten Thermometer trägt, ist durch kreisrunde Ausschnitte auf

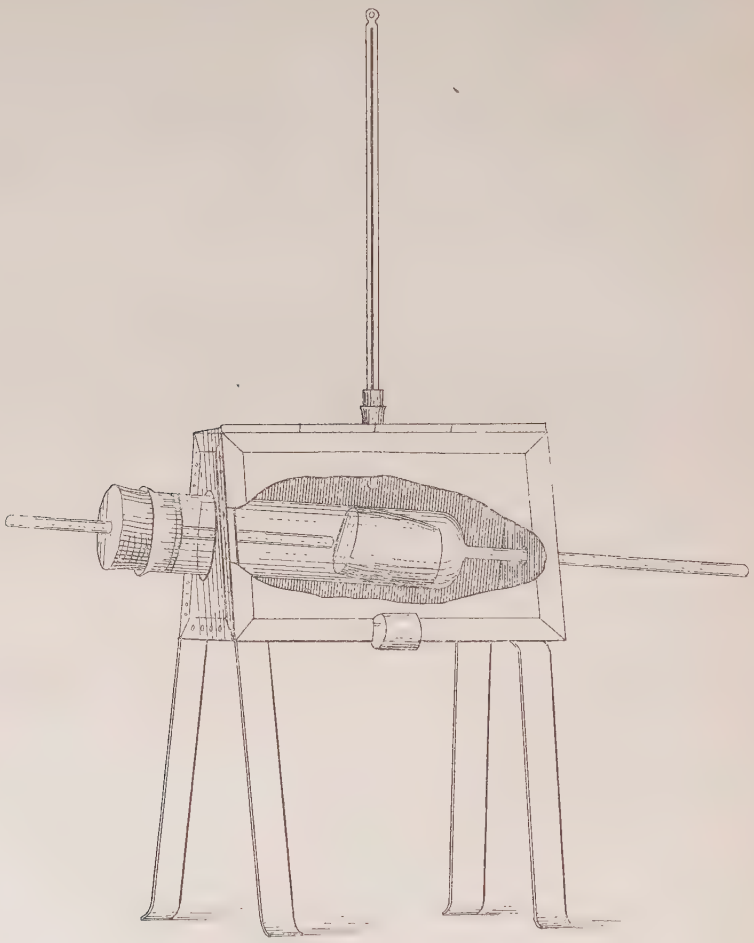

Fig. 1.

den Seitenwänden eingerichtet, ein Rohr von 4 cm Durchmesser aufzunehmen. Durch keilförmige Bauart, er verjüngt sich in der Breite vom Boden bis zur Decke von 10.5 cm bis 6.5 cm, und durch Belegen der vier Seitenwände mit Asbestpappe ist vorgesorgt, dafs Temperaturen über 300° noch leicht erreichbar sind[1]. Die

[1] An einem Schrank von der gewöhnlichen, würfelförmigen Bauart, ohne Asbestbekleidung, lassen sich dieselben Vorteile auch erreichen, wenn die

eine lange Seitenwand ist als Türe konstruiert. Sie bewegt sich in einem Scharnier, das an der oberen Längskante angebracht ist. Die grofsen seitlichen Ausschnitte verhindern übrigens nicht, dafs auch Rohre von beliebig kleineren Durchmessern in dem Schranke erhitzt werden können. Man klemmt Asbestpappen mit kleineren Löchern von innen auf die Seitenwände fest. Goochtiegel wird man in möglichst steiler Lage erhitzen. Man verschliefst die eine seitliche Offnung des Luftbades durch ein eingesetztes Stück Asbestpappe und schneidet in diese an möglichst tiefer Stelle ein Loch von der Gröfse, dafs der enge Teil des Erhitzungsrohres durchgesteckt werden kann. Um dieses herzustellen, bläst man ein leicht schmelzbares Glasrohr, 18 cm lang und reichlich weit genug, Goochtiegel aufnehmen zu können, konaxial mit einem Stück Biegerohr von etwa 15 cm Länge zusammen. Nach dem Einschieben des Tiegels schliefst man den weiten Teil durch einen einmal durchbohrten kurzen Gummistopfen. Durch die Bohrung reicht ein Stück Biegerohr bis zur Mündung des Tiegels. Den Stopfen vor Hitze möglichst zu schonen, bedeckt man seine innere Fläche durch einen Rosetiegeldeckel, den man auf dem Biegerohr durch ein umgewickeltes schmales Streifchen Asbestpapier festklemmt. Der Gasstrom wird durch das Rohr im Stopfen eingeleitet. Die Schlauchverbindung nach dem Trockenapparat sei reichlich lang, damit die Asbestfilter beim Manipulieren möglichst wenig Stöfse zu leiden haben. Um ein Anbrennen des Stopfens zu verhüten, mufs der weite Teil des Rohres, vom inneren Ende des ersteren weg gemessen, wenigstens 3 cm über das Luftbad hinausreichen. In diesem Teile des Rohres kondensiert sich Schwefel, der beim Ausziehen den Tiegel verunreinigt. Diesen Fehler kann man leicht durch folgenden Kunstgriff beheben: Um den Tiegel nach erfolgtem Erhitzen herauszuziehen, bringt man ein Stück Briefpapier zusammengerollt in das Rohr, läfst es, auf der Höhe des Tiegels angekommen, sich aufrollen und schiebt es zwischen diesen und die Glaswandung. Jetzt ist der Tiegel leicht und gefahrlos herauszuziehen.

Die Unannehmlichkeit läfst sich umgehen durch Anwendung feuerbeständiger Stopfen, sodafs man das ganze Rohr in das Luftbad einschieben kann. Ich habe ein Material geprüft, welches die gröfsten Vorzüge auf sich vereinigt. Es ist das ein Giltstein

---

Wärme durch zwei, im Inneren dachförmig aneinander gestellte Asbestkartons zusammengehalten wird.

(Topfstein, im Alpengebiet mehrfach, z. B. am Gotthard, in Domo d'Ossola u. s. w. vorkommendes talkiges Gestein, welches dort zu Öfen Verwendung findet) von besonderer Reinheit, der mir, von Zöptau (Mähren) herstammend, durch die hiesige geologische Sammlung freundlichst zur Verfügung gestellt wurde; ein fast reiner Talkschiefer von alabasterähnlichem Aussehen, der sich sehr leicht auf der Drehbank bearbeitet. Hieraus habe ich mir durchbohrte Stopfen mit Rand hergestellt, die 3.5 bis 4 cm weit in das Erhitzungsrohr hineinreichen. Das Gaseinleitungsrohr wurde durch umwickeltes Asbestpapier in der Bohrung gehalten. Das Material wurde weder durch Hitze noch durch Schwefeldämpfe verändert. Dagegen trat Oxydation des Sulfids ein, sowohl wenn der Stopfen, bei geschlossenem engen Rohrteil, nur lose eingeschoben war, wie wenn ich ihn durch Asbestpapier abdichtete. Ich liefs mir ein Rohr mit eingeschliffenem Glasstopfen herstellen. Der Schliff hielt sich über

Fig. 2.

Erwarten gut, dagegen trat auch hier eine merkliche Oxydation ein, sofern sich nicht Schwefeltropfen vom vorhergehenden Gebrauch im Stopfen vorfanden.

Tiegel mit Sb_2S_3	**12.3282**
Rohr mit Gummistopfen, 2 Std. 293—289° . . .	12.3282
„ „ Glasstopfen ohne S, $1^3/_4$ Std. 284—290°	12.3273
Tiegel mit Sb_2S_3	**16.5123**
Rohr mit Glasstopfen und Schwefel, $2^1/_2$ Std. 287°	16.5123
„ „ „ „ „ $3^1/_4$ Std. 286—267°	16.5123

Ein Rohr mit Glasstopfen ist somit wohl brauchbar, wenn nur gesorgt wird, dafs sich darin etwas Schwefeldampf bilden kann.

Die Kohlensäure wird mit Bikarbonatlösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Sie mufs natürlich luftfrei sein. Immerhin ist die Luftmenge, die in der Säure gelöst in den Entwickelungsapparat eingebracht wird, nicht fühlbar. Das Gas eines nach meiner Vorschrift[1] luftfrei gefüllten frischen Apparates wird

[1] *Chem. Ztg.* **26**, 386.

zur Vorsicht die ersten zwei bis drei Stunden zum Erhitzen von leeren Goochtiegeln verwendet. Ich verdanke dem modifizierten Kipp sehr viel. Er liefert ohne Mühe ein völlig zuverlässig luftfreies Gas und kann viele Tage lang gebraucht werden, ohne auseinander genommen werden zu müssen.

Ich habe mich im Laufe dieser Arbeit eingehend mit Asbestfiltern befafst, es ist deshalb gerechtfertigt, meine Erfahrungen hier mitzuteilen.

Über Asbestfilter, besonders über Goochtiegel. Aus einem langfaserigen Asbest werden weiche Anteile herausgesucht, in derselben Weise, wie Paul[1] angibt, in $^1/_2$ cm lange Stücke zerschnitten und längere Zeit mit konzentrierter Salzsäure gekocht. Ein gutes Material geht dabei völlig in die feinsten Fasern auseinander. Der Brei wird in einem Trichter mit Platinkonus oder Filterplättchen gesammelt und etwas gewaschen. Nach dem Trocknen kann der Asbest noch geglüht werden. Meistens jedoch ist es vorzuziehen, das Glühen zu unterlassen, da die Fasern dabei von ihrer Geschmeidigkeit einbüfsen. Ich habe für meine Antimonbestimmungen, bei denen oft auf über 300° erhitzt wird, manchmal ungeglühten Asbest verwendet und die besten Erfahrungen damit gemacht.

Zur Herstellung von Goochtiegeln wird eine kleine Flocke des Materials in einem Kölbchen mit Wasser geschüttelt, so dafs eine dünne Emulsion entsteht. Den Tiegel setzt man in ein kurzes, weites Glasrohr, welches einseitig ausgezogen ist,[2] und gieſst, ohne ihn mit Gummi abzudichten, so viel der Emulsion ein, dafs eine 1—2 mm dicke Schicht entsteht. Man gibt dann ein kleines Filterplättchen auf den Asbest und gieſst nochmals Emulsion auf. Nun mufs so lange Wasser durchgegossen werden, bis das Durchfliefsende keine Fäserchen mehr enthält. Um das letztere richtig zu beurteilen, betrachtet man das Filtrat am besten in einem kleinen Bechergläschen. Dieses Auswaschen kann man zu einem kontinuierlichen, keiner Aufsicht bedürftigen machen, wenn man aus einer Heberflasche mit Glas- oder Quetschhahn gerade so viel Wasser eintropfen läfst, wie durchzufliefsen vermag. Da sich die Geschwindigkeit des Durchfliefsens auf die Höhe des Wasserstandes innerhalb gewisser Grenzen einstellt, gelingt das sehr leicht. Der

[1] *Zeitschr. analyt. Chem.* **31**, 543.

[2] Solche Rohre werden mit den Tiegeln geliefert.

Tiegel wird im Dampfschrank getrocknet und dann einige Zeit auf die Temperatur erhitzt, auf die man ihn nach dem Einbringen des Niederschlages erhitzen mufs. Durch das Waschen sind die Filterfasern in eine Ebene gelegt worden. Beim Erhitzen nehmen sie wieder ihre natürliche Lagerung an; das Filter wird bedeutend aufgelockert. Giefst man nun wieder Flüssigkeit auf, so gehen oft feine Fäserchen mit. Um diese nicht zu verlieren, gibt man das betreffende Filtrat — es handelt sich nur um wenige Kubikzentimeter — in das Gefäfs, in dem sich der zu filtrierende Niederschlag befindet. Mit diesem zusammen wird sicherlich alles zurückgehalten. Kurzfaserigen Asbest neben dem langfaserigen zu verwenden, halte ich für unrichtig. Die Filtergeschwindigkeit wird verkleinert und das Auswaschen mufs so lange fortgesetzt werden, bis die Hauptmenge davon wieder entfernt ist.

Beleg. Es handelte sich darum, durch einen blinden Versuch einer Gewichtszunahme bei der Filtration einer oxalsäurehaltigen Flüssigkeit auf die Spur zu kommen.

Gewicht des Tiegels	**12.1062** g
Nach Filtrier- und Erhitzungsoperationen	12.1065 g
4 Tiegel voll Wasser durchgegossen . .	**12.1063** g.

Der Tiegel blieb somit bei einer weitläufigen Beanspruchung innerhalb von 0.0001 g konstant.

Filterrohre. In manchen Fällen möchte man einen, auf dem Asbestfilter gesammelten Niederschlag in einem Gasstrom in einfachster Weise erhitzen. Da haben die Filterrohre grofse Vorteile vor den Goochtiegeln. Sie sind auch lange vor den Tiegeln benutzt worden. Ein Rohr von Reagensrohrweite wurde einerseits ausgezogen. Man gab einen Bausch Glaswolle hinein und schichtete darüber den präparierten Asbest. So lange es sich darum handelt, sehr dichte Niederschläge zu filtrieren, sind diese Vorrichtungen sehr am Platz. Ist jedoch der Niederschlag sehr voluminös, so werden sie schon nachdem eine kleine Menge aufgebracht ist so undurchlässig, dafs selbst nach weitgehendem Dekantieren an ein richtiges Auswaschen nicht zu denken ist.

Ich versuchte, die Rohre zu modifizieren: Ein in erhitztem Zustande pilzförmig gedrücktes Stücklein Glasstab, am Rande mit Einkerbungen versehen, und als Träger des Asbests in das Rohr eingesetzt, bot kaum Vorteile vor dem Glaswollebausch. Dagegen

haben sich eingesetzte kleine Porzellanfilterplättchen[1] vorzüglich bewährt. Ein Stück Glasrohr — es kann in den meisten Fällen aus gewöhnlichem leichtschmelzbarem Glas bestehen —, in der Weite so zu den gewählten Plättchen passend, dafs diese eben ohne Schwierigkeit einzusetzen sind, wird einerseits möglichst kurz abgezogen. Auf die Verengerung legt man ein Plättchen und gibt Asbestemulsion auf. Nachdem die Schicht die Dicke von 1—2 mm erreicht hat, legt man ein zweites Plättchen auf und gibt nochmals 1 mm Asbest ein. Man wäscht das Filter aus, bis das Filtrat völlig klar fliefst wie bei der Herstellung von Goochtiegeln, trocknet im Dampfschrank und erhitzt vor dem Wägen in derselben Weise, wie man nachher mit dem Niederschlag erhitzen mufs. Eine Schicht von 2 mm Asbest vermag die Filterplättchen in völlig genügender Weise im Rohr zu fixieren. Die Rohre verlangen keine vorsichtigere Behandlung wie die Tiegel. Verwendet man Plättchen von 22 mm Durchmesser, so kann man bequem das Sulfit von 0.25 g Antimon einfiltrieren, und mit diesem Plattendurchmesser ist eine obere Grenze noch nicht erreicht. Wo es von Vorteil ist, Filterrohre mit Glasstopfen zu verwenden, lassen sich solche leicht aus langen Wägegläschen ausziehen. In der beschriebenen Weise hergestellte Filterrohre haben den unschätzbaren Vorteil, dafs sie äufserst rasch filtrieren. Sobald sich das Rohr unter der Platte mit Filtrat gefüllt hat, ein Zustand, der beim Heifsfiltrieren meistens recht bald eintritt, fliefst das Filtrat in kontinuierlichem Strahl durch. Trotzdem geht keine Spur des allerdings ausgezeichnet filtrierbaren Antimonsulfids durch.

Die Saugpumpe verwendete ich nie mehr, weder bei Rohren noch bei Tiegeln. Diese Asbestfilter filtrieren ohne Druck meistens schneller wie Papierfilter. Höchstens sorgte ich für eine kleine Saugwirkung so, dafs ich das Rohr des Trichters, auf dem der Tiegel mittels eines Stückes weiten Gummischlauches[2] befestigt war, zum Teil sich mit Filtrat füllen liefs. Das geschieht leicht, wenn das Rohrende die Oberfläche des Filtrates berührt. Wenn es nötig sein sollte, bringt man durch leises Drücken auf den Gummi eine Luftblase aus dem Trichter. Beim Nachlassen steigt dann das Filtrat im Rohr in die Höhe, es beginnt ein rasches Durchfliefsen.

[1] Als Wittsche Platten in verschiedensten Gröfsen z. B. durch Bender und Hobein, Zürich, zu beziehen.

[2] Siehe Figur in Treadwell, Lehrbuch II, 2. Aufl., S. 21.

Diese Asbestfilter sind durchaus nicht hygroskopisch. Wenn sie eben aus dem Exsikkator kommen, nehmen sie zunächst auf der Wage etwas an Gewicht zu. Das ist aber bei allen Porzellan- und Glasgeräten der Fall. Nach 20—30 Minuten sind sie völlig konstant geworden.

Martha Austin[1] macht die Beobachtung, dafs Serpentinasbest nach dem Verjagen des Konstitutionswassers hygroskopisch ist und sich deshalb zur Herstellung von Filtern nicht eignet. Ich kann das nicht bestätigen, denn unser Material mufs als Serpentin angesprochen werden. Es sind 25 cm lange, weiche Strähne, die im Glührohr beträchtliche Mengen Wasser abgeben. Nach der qualitativen Analyse enthalten sie neben sehr viel Magnesium nur Spuren von Calcium. Alle diese Eigenschaften deuten auf Serpentin. Die Resultate, die ich mit diesem Asbest erhalte, lassen an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig.

Über das Auswaschen von Niederschlägen, besonders von sulfidischen. Beim Auswaschen eines Sulfidniederschlages, z. B. Kupfersulfid mit Schwefelwasserstoffwasser erhält an zunächst ein farbloses Filtrat. Später, nach einigem Dekantieren, setzt sich der Niederschlag merklich langsamer ab, das Filtrat wird grünlich. Nun wird es immer dunkler, endlich scheiden sich ganze Flocken des Sulfids darin aus. Es ist auffällig, dafs dieses Durchgehen bei aus saurer Lösung gefällten Sulfiden beginnt, sobald die Konzentration der Säure im Durchfliefsenden abnimmt, und dafs es sogleich aufhört, sobald man verdünnte Säure auf das Filter giefst. Das Durchgehen wird erklärt einerseits als eine Oxydationserscheinung: Das Sulfid wird, der Luft ausgesetzt, zu löslichem Sulfat, welches jenseits des Filters wieder gefällt wird; andererseits als eine Kolloidbildung. Wäre es eine reine Oxydationserscheinung, dann müfste das zur Abhilfe empfohlene Mittel, das Filter möglichst mit Schwefelwasserstoffwasser gefüllt zu halten, von besserem Erfolg begleitet sein. Sicherlich wird der Moment, von dem weg das Filtrat trübe fliefst, um ein beträchtliches hinausgeschoben, man fühlt sich aber versucht, das dem Umstand zuzuschreiben, dafs das Entfernen der Säure sehr verzögert wird. Eine andere Abhilfe scheint die Erklärung als eine Oxydationserscheinung eher zu stützen, es ist dies das Überleiten von Kohlensäure. Dadurch gelingt es bei Kupfer tatsächlich, völlig wasserhelle Filtrate zu erhalten. Durch das be-

[1] *Am. Journ. Science* **14**, 156; Ref.: *Chem. Centrbl.* **1902** II, 713.

ständige Hinzuleiten von Kohlensäure wird aber auch eine erhöhte Konzentration der Wasserstoffionen in der Flüssigkeit hergestellt, ein oft angewandtes Vorgehen, um Hydrosole zu zerstören. Nachdem ich mit verschiedenen Sulfidniederschlägen gearbeitet habe, scheint mir die Erscheinung in erster Linie als Hydrosolbildung aufgefafst werden zu müssen. Und doch spielt die Einwirkung der Luft eine Rolle. Läfst man Kupfersulfid auf einem Filter längere Zeit ohne Flüssigkeit, so geht auch ein angesäuertes Schwefelwasserstoffwasser kurze Zeit trübe durch. Es sind jedoch nur die ersten Kubikcentimeter. Bei einer reinen Oxydationserscheinung wäre zu erwarten, dafs sie schwächer wird, sobald die Säure abnimmt, da diese der Bildung schwerlöslicher, basischer Salze Vorschub leistet.

Meistens handelt es sich gerade darum, durch das Auswaschen die Säure völlig zu entfernen. Man arbeitet mit einem Papierfilter, das man völlig trocknen will, ohne es in Stücke zerfallen zu machen, oder mit einem Niederschlag auf Asbestfilter, der bei den nachfolgenden Operationen mit Mineralsäure keine Reaktionen eingehen soll. Mit Essigsäure kann man Papier erhitzen, ohne dafs es brüchig wird, ebenso greift diese, auch beim Konzentrierterwerden, viele Niederschläge nicht an, die auf Mineralsäure empfindlich sind. Das hat mich darauf geführt, Sulfidniederschläge mit essigsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser auszuwaschen, und ich habe damit bei den verschiedensten Niederschlägen nur gute Erfahrungen gemacht.

Interessant ist übrigens, wie verschieden bei den verschiedenen Filtrationen die Mittel sind, das Durchgehen der Niederschläge zu verhüten. Bei der Trennung von Kupfer, Blei, Eisen u. s. w. von Antimon und Zinn durch Schwefelalkali ist es eine verdünnte Lösung des letzteren, die die Filtrate klar erhält. Bei der Arsenbestimmung in Pyriten nach Mc Cay geht beim Filtrieren des wässerigen Auszuges der Soda-Salpeterschmelze Eisenoxyd durch das Filter, sofern man dem Waschwasser nicht etwas Soda zusetzt. Endlich scheint es, dafs man für verschiedene Sulfide einer verschiedenen Konzentration der Wasserstoffionen bedarf, um die Kolloidbildung zu verhindern. Soweit meine Erfahrung reicht, kann man Kupfersulfid mit Schwefelwasserstoffwasser fast beliebig lange waschen, wenn man diesem nur Essigsäure zugibt. Bei Antimonniederschlägen, die weniger schnell durchgehen, ist dagegen eine stärkere Ionen-

konzentration erforderlich. Man mufs schon sehr verdünnte Salzsäure zugeben, um wasserhelle Filtrate zu erhalten.

Bestimmung des Antimons als Trisulfid in Goochtiegeln. Leitet man in eine verdünnte Brechweinsteinlösung, die mit konzentrierter Salzsäure versetzt wurde, bis sich das ausfallende Chlorid wieder gelöst hat, in der Kälte Schwefelwasserstoff ein, so fällt langsam ein feinpulveriger Niederschlag von Sulfiden. Geschieht die Fällung aus heifser Lösung, so ist der Niederschlag grobflockig; aber über der Flüssigkeit und besonders an der Stelle, wo das Einleitungsrohr die Glaswand berührt, setzt sich das Sulfid sehr festhaftend ab, so dafs es nur durch ein Lösungsmittel wieder zu gewinnen ist. Beide Arbeitsweisen sind nicht zu empfehlen.[1] Dagegen erhält man einen Niederschlag, der nach ausgezeichneten Eigenschaften ruhig den schönsten, die die analytische Chemie kennt, an die Seite zu stellen ist, der grobkörnig und ziemlich schwer, sich rasch absetzt, wenn folgendermafsen gearbeitet wird: Man leitet in die saure, verdünnte, kalte Antimonlösung Schwefelwasserstoff ein und erwärmt während des Einleitens langsam zum Sieden. Die Lösung darf mehr Säure enthalten, wie z. B. bei der Fällung von Kupfer.

Geht man aus von einer Lösung von Antimon in Schwefelalkali, so wird man nach dem Verdünnen einen Überschufs Mineralsäure, am besten Salzsäure zugeben, Schwefelwasserstoff einleiten und zugleich zum Sieden erwärmen.

Dieser Niederschlag wird durch einen Goochtiegel filtriert, den man vor dem Wägen, nach dem Trocknen, wenigstens eine Stunde im Kohlensäurestrom auf 300° erhitzt hat. Die Salzsäure mufs völlig weggewaschen werden, denn sie zerlegt das Sulfid, wenn sie sich beim Erhitzen anreichert. Das geschieht durch vier- bis fünfmaliges Dekantieren mit 50—70 ccm Waschwasser, hergestellt aus sehr verdünnter heifser Essigsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Dann zeigt das Durchfliefsende einen leisen, orangefarbenen Stich. Es geht eine kleine Menge Niederschlag durch, jedoch so wenig, dafs sein Auftreten direkt als eine Reaktion auf das vollständige Auswaschen brauchbar ist. Die Verluste, die dadurch entstehen, halten sich noch unter den Wägefehlern. Hat man dagegen das Ansäuern der Antimonsulfosalzlösung mit Essigsäure vorgenommen, so tritt das Durchgehen früher ein. Dann mögen

[1] Vergl. Sharples, *Zeitschr. analyt. Chem.* **10**, 343.

fühlbare Verluste entstehen. Es ist zu empfehlen, Antimon aus mineralsaurer Lösung zu fällen.

Von verschiedener Seite wird empfohlen, vor dem Erhitzen der Antimonsulfide den beigemengten Schwefel durch Herauslösen mit Schwefelkohlenstoff zu vermindern. Man entfernt zuerst das Wasser durch Alkohol, gibt dann schwefelkohlenstoffhaltigen Alkohol, dann Schwefelkohlenstoff, dann Alkohol und endlich Äther auf.[1] Ich habe diese Praxis hier längere Zeit befolgt, bin aber wieder davon abgekommen. In erster Linie ist die Operation ganz unnötig. Bei 300° geht aller Schwefel glatt und in kurzer Zeit vollständig weg. Ferner habe ich beobachtet, dafs bei einem bis auf einen kleinen Gehalt an Essigsäure ausgewaschenen Niederschlag beim Herauslösen von Schwefel sehr oft beträchtliche Mengen Sulfid mit durch das Filter gehen. Die Erscheinung tritt auf, bis das Wasser gänzlich entfernt ist. Sie ist bedeutend zurückzuhalten durch Verwenden eines absoluten Alkohols, dem etwas Eisessig beigefügt ist. Nach dem Entfernen des Wassers kann dann mit reinem Alkohol die Essigsäure entfernt werden. Wird jedoch das Antimon aus viel Oxalsäure gefällt, wie es bei der später zu besprechenden Trennung von Zinn immer der Fall ist, so zeigt auch diese Arbeitsweise nur mäfsigen Erfolg. Endlich kleben die Tiegel, wenn man mit Schwefelkohlenstoff nachbehandelt, immer am Gummi fest, durch den sie vorteilhaft auf Trichtern befestigt werden. Sie werden dadurch beträchtlich verunreinigt. Ich bin zur Praxis gekommen, auf jeden Fall die Tiegel nach dem Wegnehmen vom Gummi mit einem alkoholgetränkten Baumwollebausch abzureiben.

Wenn diese Nachbehandlung wegfällt, verliert man den Vorteil, dafs die Tiegel getrocknet zum Erhitzen kommen. Nafs dürfen sie mit ihrem voluminösen Inhalt nicht hoch erhitzt werden, der feuchte Niederschlag spritzt. Es hat sich bewährt, so zu verfahren: Das mit dem Tiegel beschickte Erhitzungsrohr wird bis zum Stopfen in den Trockenschrank eingeschoben. Diesen heizt man zwei Stunden lang auf 100—130° und leitet zugleich einen kräftigen Kohlensäurestrom[2] durch. So vermeidet man, dafs sich Wasser im Rohr selbst kondensiert. Dieses würde mit organischer Substanz, vom Stopfen herrührend, beladen zum Tiegel zurückfliefsen und ihn verunreinigen. Während dieser Zeit wird die Luft völlig aus dem Rohr entfernt.

---

[1] Thiele, *Zeitschr. analyt. Chem.* **30**, 479.

[2] Vergl. S. 16.

Ohne den Gasstrom zu unterbrechen, zieht man nun das Rohr um etwa 5 cm aus dem Luftbad heraus und erhitzt zwei Stunden lang auf 280—300°. Darauf läfst man im Gasstrom erkalten, ersetzt, wenn man will, die Kohlensäure durch getrocknete Luft, nimmt den Tiegel heraus und läfst ihn offen auf der Wage stehen, bis sein Gewicht sich nicht mehr ändert. Das Sulfid ist niemals hygroskopisch. Ein nochmaliges Erhitzen wird in den meisten Fällen eine Übereinstimmung bis auf $^1/_{10}$ mg zeigen.

Belege. a) Angewandt 20.02 ccm Antimonlösung, hergestellt durch Auflösen des Metalls in Bromsalzsäure,

enthaltend **0.2180** g Sb.

I.	Goochtiegelgewicht **15.4720**			
2 Stunden	auf 270—275°	15.7807		
$5^1/_2$ „	„ 280—300°	15.7774		
$1^1/_2$ „	„ 260°	15.7772	0.3052	**0.2179** g Sb.
$1^1/_2$ „	„ 263°	15.7772		

Fehler **−0.0001** g = **0.04** %.

II.	Goochtiegelgewicht **14.9218**			
$1^1/_2$ Stdn.	auf 280—320°	15.2269	0.3051	**0.2178** g Sb.
2 „	„ 255°	15.2269		

Fehler **−0.0002** g = **0.08** %.

3 Wochen später:

$3^1/_2$ Stdn. auf 300—310° 15.2271

Mit Schwefel bestreut:

$2^3/_4$ Stdn. auf 300–310–295° 15.2271.

b) Angewandt 20.02 ccm Antimonlösung, hergestellt durch Auflösen des Metalls in Königswasser,

enthaltend **0.1855** g Sb.

I.	Goochtiegelgewicht **15.2778**			
3 Stdn.	auf 295—300°	15.5372	0.2594	**0.1852** g Sb.
2 „	„ 294—298°	15.5372		

Fehler **−0.0003** g = **0.16** %.

II. Goochtiegelgewicht **12.0692**

3	Stdn.	auf 319—316°	12.3282	0.2590	**0.1849** g Sb.
2	„	„ 293—289°	12.3282		

Fehler **—0.0006** g = **0.32** %.

c) 25.07 ccm derselben Lösung, wie bei b), aus viel primärem Ammonoxalat gefällt,

enthaltend **0.2322** g Sb.

I. Goochtiegelgewicht **15.0628**

$1^3/_4$	Stdn.	auf 306—310°	15.3874		
$3^1/_4$	„	„ 300—312°	15.3873	0.3245	**0.2317** g Sb.

Fehler **—0.0005** g = **0.23** %.

II. Goochtiegelgewicht **14.0332**

$3^3/_4$	Stdn.	auf 287°	14.3580		
$1^1/_2$	„	„ 282—290°	14.3577	0.3245	**0.2317** g Sb.

Fehler **—0.0005** g = **0.23** %.

Bestimmung des Antimons als Trisulfid in Filterrohren. Da Antimontrisulfid im Kohlensäurestrom in so hohem Maſse hitzebeständig ist, lohnte sich der Versuch, ein Asbestfilter mit dem Niederschlag auf freier Flamme zu erhitzen. Ein solches Vorgehen besitzt gegenüber dem Erhitzen im Luftbad den Vorteil einer groſsen Zeitersparnis und nicht zum mindesten des Wegfallens aller Apparatur. Es war zu erwarten, daſs diese Vorteile nicht durch zu groſse Einbuſse an Genauigkeit erkauft werden. Ein erster Versuch schlug fehl: Ein Goochtiegel wurde mit Trisulfid im Tiegelluftbad erhitzt. Die Luft sollte durch Kohlensäure abgehalten werden, die nach Art des Wasserstoffs bei Roses Kupferbestimmung als Sulfür durch ein Tonrohr in den mit einem durchbohrten Uhrglas bedeckten Tiegel geleitet wurde. Eine 5—6 cm hohe Bunsenflamme befand sich mit der Spitze 5 cm unter dem Boden des äuſseren Tiegels. Pro Stunde Erhitzens trat eine Abnahme von über 1 mg ein. Das schwarze Sulfid bedeckte sich mit einer grauen Schicht, die Vorrichtung genügte nicht, Oxydation durch Luft zu verhindern.

Sehr gute Resultate lieferten dagegen Filterrohre. Solche hat schon Fresenius,[1] später Jannasch[2] u. a. m. vorgeschlagen.

[1] Quantitat. Analyse, 6. Aufl., I, S. 354.

[2] Jannasch, Gewichtsanalyse, S. 145.

Fresenius brauchte diese Methode nur für kleine Mengen Sulfid, da man in den Rohren, wie sie zur Zuckerbestimmung verwendet werden, nur wenig Niederschlag aufnehmen kann. Durch gröfsere Mengen wird das Rohr sehr rasch verstopft.

Werden die mit Porzellanfilterplättchen von 22 mm Durchmesser hergestellten Rohre benutzt (siehe S. 18 f.), so kann man leicht das Sulfid von bis 0.25 g Antimon verarbeiten. Zum Erhitzen geht man, in Anlehnung und weiterer Ausbauung der Vorschrift von Jannasch, folgendermafsen vor: Nach dem Filtrieren und Trocknen im Dampfschrank befestigt man das Rohr mittels eines durchbohrten Korkes in einer Klammer in geneigter Lage, schliefst den weiten Teil durch einen Kork mit Glasrohr und leitet trockene, sauerstofffreie Kohlensäure in entgegengesetzter Richtung durch, wie das Filtrat geflossen ist. Ist die Luft verdrängt, so erhitzt man mit grofser Flamme vorsichtig den unteren Teil des Rohres. Das Sulfid wird allmählich graphitfarben und es geht Schwefel weg, der sich zum Teil hinter dem Kork ansammelt. Wenn keine Veränderung des Sulfids mehr zu bemerken ist, läfst man vollständig erkalten, entfernt den Stopfen und treibt durch sorgsames Erhitzen nur des Rohrteiles, der kein Sulfid, jedoch das Schwefelsublimat enthält, das letztere weg. So wird eine Oxydation vollständig vermieden. Man ersetzt die Kohlensäure durch trockene Luft und wägt. Darauf schliefst man nochmals mit dem Kork, wie zu Beginn, und wiederholt die Operation. Ein sich hinter dem Stopfen ansetzendes Sublimat von 0.3 mg Schwefel ist noch leicht wahrnehmbar. Noch schneller, obschon weniger genau, ist die Methode so auszuführen: Man bedeckt das Filterrohr mit einem eingeschobenen, gerändelten, kurzen, hutförmigen Stück Reagenzglasrohr, welches so weit ist, dafs es eben einpafst. Infolge der Bedeckung mit Glas kann das ganze Rohr erhitzt, der Schwefel in einer Operation weggetrieben werden. Arbeitet man zu rasch, so geht etwas Sulfid mit und setzt sich am Hütchen ab. Diese Menge ist sehr klein. Wiegt man das Hütchen vor und nach dem Abwischen, so ist kaum ein Unterschied zu bemerken. Will man diese Menge nicht verlieren, so kann man das Hütchen mit dem Rohr mitwiegen.

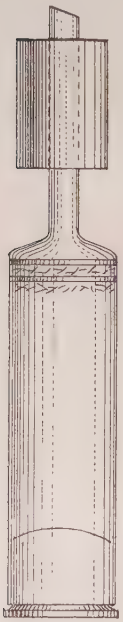

Fig. 3.

Die Resultate dieses mit Recht Schnellmethode zu nennenden Verfahrens sind recht gut. Sie reichen nahe heran an diejenigen, die mit gröfserem Zeitaufwand durch Erhitzen im Luftbad erhalten werden.

Belege. a) Angewandt 9.98 ccm Antimonlösung, erhitzt mit Korkstopfen,

	enthaltend		**0.0924** g Sb.
Rohrgewicht	**27.3404**		
Sulfid schwarz, S weg .	27.4707		
Nochmals S-Sublimat . .	27.4704	0.1300	**0.0928** g Sb.

Fehler $+0.0004$ g = **0.43** %.

b) Angewandt 25.07 ccm Antimonlösung, erhitzt mit Glashütchen,

	enthaltend		**0.2322** g Sb.
Rohrgewicht	**22.1472**		
Sulfid schwarz, wenig Sb_2S_3			
am Hütchen	22.4728		
Erhitzen wiederholt . .	22.4726	0.3254	**0.2323** g Sb.

Fehler $+0.0001$ g = **0.04** %.

c) Angewandt 20.02 ccm Antimonlösung, erhitzt mit Glashütchen,

	enthaltend		**0.1855** g Sb.
Rohrgewicht	**24.8421**		
Sulfid schwarz, viel Sb_2S_3			
am Hütchen	25.1009		
Erhitzen wiederholt . .	25.1007	0.2586	
Hütchen mit Anflug	3.6973		
„ ohne „	3.6972	0.0001	
		0.2587	**0.1847** g Sb.

Fehler -0.0008 g = **0.43** %.

Ich habe auch die Methode Classens,[1] das Sulfid mit Salzsäure zu zersetzen, den entwickelten Schwefelwasserstoff in ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd aufzufangen und als Baryumsulfat zu wägen, durchgeführt. Diese Methode bietet keine Vorteile vor der

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **16**, 1068.

beschriebenen, ich teile darüber nur mit, dafs man sich hüten mufs, wasserdampfflüchtigen Schwefel mit zur Oxydation gelangen zu lassen. Die Resultate sind etwas niedrig, da immer eine kleine Menge rotes Sulfid durch Schwefelumkleidung vor der Einwirkung der Säure geschützt im Kölbchen zurückbleibt.

Die Antimonbestimmung als Trisulfid übertrifft alle anderen an Genauigkeit. Sie ist so zuverlässig, dafs sie als Kontrollmethode für alle anderen angewandt zu werden verdient.

2. Bestimmung des Antimons als Tetroxyd.

Diese von Bunsen[1] vorgeschlagene Methode wurde, nachdem sie lange Jahre für brauchbar gegolten, von ihm selbst wieder verlassen,[2] weil es seinem Assistenten gelang, innerhalb 6 Stunden 0.1 g der Substanz aus einem kleinen, offenen, dünnwandigen Platintiegel zu verflüchtigen. Trotzdem ist weiter nach ihr gearbeitet worden. Lesser[3] hat z. B. einen Teil seiner Antimonbestimmungen nach ihr ausgeführt. Später hat Brunk[4] die Methode einer eingehenden Nachprüfung unterworfen. Er empfiehlt sie als vorzüglich, so lange man nur die Flammengase von der Substanz fern hält. Das Tetroxyd ist bei Rotglut vollkommen glühbeständig. Mifserfolge sind durch die grofse Reduzierbarkeit zu erklären. Um Flammgase abzuhalten, schlägt er den im Prinzip von Löwe[5] zuerst vorgeschlagenen Weg ein: er hängt den Tiegel während des Erhitzens in ein Stück passend ausgeschnittener Asbestpappe ein.

Ich habe mich in die Methode eingearbeitet, um damit mein metallisches Antimon auf Reinheit zu prüfen. Da ich noch einige Schwierigkeiten fand, gehe ich auf meine Versuche näher ein. Man oxydiert das abgewogene Metall in einem geräumigen Porzellantiegel (von etwa 30 ccm Inhalt) mit verdünnter, später mit konzentrierter Salpetersäure und dampft auf dem Wasserbad möglichst zur Trockne. Der letzte Rest der Säure mufs auf freier Flamme im Tiegelluftbad[6]

[1] *Ann. Chem. Pharm.* **106** (1858), 3.
[2] *Ann. Chem. Pharm.* **192** (1878), 317.
[3] Inaug.-Diss., Berlin 1886. Ref.: *Zeitschr. analyt. Chem.* **27**, 219.
[4] *Zeitschr. analyt. Chem.* **34**, 171.
[5] *Zeitschr. analyt. Chem.* **20** (1881), 224.
[6] Siehe Figur in Treadwell, Lehrbuch, II. Teil, 2. Aufl., S. 22.

vertrieben werden. Darauf erhitzt man ihn, eingehängt in einen Asbestkarton. Die organischen Bindemittel müssen vor Gebrauch aus den Rändern des Ausschnittes, die mit dem Tiegel in Berührung kommen, entfernt werden. Man schneidet die Öffnung im Durchmesser 3 mm kleiner, wie ihn der obere Rand des Tiegels zeigt, bedeckt sie mit einem Stücklein Drahtnetz und erhitzt mit einem grofsen Teclubrenner. Durch das Drahtnetz wird die Flamme breit gehalten, das Ausglühen der Ränder geht sehr rasch und vollkommen vor sich. Beim Erhitzen nimmt der Tiegelinhalt bald eine bräunliche Farbe an, die nach längerem Erhitzen auf dem Teclubrenner wohl etwas zurückgeht, jedoch nicht verschwindet. Das Gewicht ist höher, wie dem Inhalt als Tetroxyd berechnet entspricht. Wenn man Stelle für Stelle des Tiegels auf einem kräftigen Gasgebläse glüht, so gelingt es, die Substanz gänzlich weifs zu brennen. Nun aber ergibt die Wägung ein zu niedriges Gewicht. Der Tiegel zeigt auf der inneren Wandung eine, an ein Sublimat erinnernde Schicht, die in Newtons Farben schillert.

Man ist versucht, die Erscheinung auf die Anwesenheit organischer Substanz zurückzuführen. Es sind für den Versuch nur Antimon und Salpetersäure verwendet worden. Das erstere ist sehr rein, es enthält nur 0.02 % Eisen, Kupfer und Blei, und als Trisulfid gewogen, erhält man eine genau entsprechende Zahl. Dampft man von der zweiten eine neue Probe über dem Tiegelinhalt ein, so tritt beim Glühen die braune Färbung nicht mehr ein. Wie dem nun sei, ich griff auf die erste Bunsensche Vorschrift zurück und versetzte die Probe nach dem völligen Verjagen der Salpetersäure mit Quecksilberoxydpaste. Nach dem Eintrocknen auf dem Wasserbad und kräftigen Glühen im Asbestkarton über dem Teclubrenner erhielt ich ein völlig weifses Oxyd. Die randlichen Reste des Oxydationsmittels wurden auf dem Gebläse entfernt, dann stimmte das Gewicht genau auf die Formel. Diese Probe habe ich sogleich verwendet, das Oxyd auf Glühbeständigkeit zu prüfen. Ich erhitzte sie, immer unter Anwendung der Asbestpappe, längere Zeit auf dem Teclubrenner. Sie blieb völlig konstant. Ich verwendete ein ganz grofses Gebläse. Unter der Einwirkung der langen, stark rauschenden Flamme war pro Stunde eine Abnahme von 1—2 mg zu beobachten; es entstand das Sublimationshäutchen.[1]

[1] Vergl. Baubigny, *Compt. rend.* **124** (1897), 499. 560. Ref.: Classen, Ausgew. Meth. I, S. 144.

I. Angewandt Antimon „Kahlbaum“ . . **0.1799** g

Tiegelgewicht = **16.9251**

Kurze Zeit glühen auf Teclu mit HgO . . .	17.1615		
$^1/_2$ Std. Teclu	17.1540	0.2289	
Glührückstand des HgO		0.0003	
		0.2286	**0.1805** g Sb

Fehler +**0.0006** g = **0.33** %.

II. Angewandt Antimon „Kahlbaum“ . . . **0.2052** g

Tiegelgewicht = **12.9414**

2 Std. Teclu	13.2030		
$^3/_4$ Std. Gebläse, HgO völlig weg	13.2007	0.2593	
$^3/_4$ Std. Gebläse	13.2001		
Glührückstand des HgO		0.0003	
		0.2590	**0.2045** g Sb

Fehler −**0.0007** g = **0.34** %.

Handelt es sich darum, Antimonsulfid in Tetroxyd umzuwandeln, so wird die Aufgabe etwas schwieriger. Auch hier tritt beim Glühen nach dem Verjagen der Säuren diese rätselhafte Dunkelfärbung auf; man ist genötigt, Quecksilberoxyd zu verwenden. Nun befindet sich aber bei diesem Oxyd Schwefelsäure, die sich durch Hitze allein nicht wegjagen läfst, ohne dafs sich der Tiegelinhalt verfärbt. Merkurisulfat ist sehr schwer flüchtig, besonders aus Porzellangefäfsen.[1] Man darf es nicht entstehen lassen. Ich habe versucht, die Schwefelsäure mittels Ammonkarbonat zu entfernen. Diese Substanz ist aber zu verwerfen; Tetroxyd wird durch Ammoniak reduziert. Gute Resultate gibt dagegen Ammonnitrat. Dieses Salz kann beinahe das Quecksilberoxyd ersetzen. Man wendet es in kleinen Anteilen an, da es bekanntlich schmilzt und leicht spritzt.

Es empfiehlt sich, wie folgt zu arbeiten: Nach dem Oxydieren verjagt man die Säuren so weit wie möglich im Tiegelluftbad. Dann sublimiert man mehrmals kleine Mengen Ammonnitrat über dem Tetroxyd ab. Man gibt Quecksilberoxydpaste hinzu, trocknet und glüht.

[1] Vergl. Bunsen, *Ann. Chem. Pharm.* **169**, 3.

Belege.

I. Angewandt Antimon „Kahlbaum“. . **0.2037** g

Oxydiert mit Salpetersäure; 1 g Ammonnitrat darüber verjagt.

Tiegelgewicht	**16.3980** g		
$1^1/_4$ Std. Teclubrenner .	16.6580		
1 Std. Teclubrenner . .	16.6578		
$^1/_4$ Std. Gebläse . . .	16.6559	0.2579	**0.2036** g Sb
$^1/_4$ Std. Gebläse . . .	16.6558		
1 Std. Gebläse . . .	16.6536		

Fehler **−0.0001** g = **0.05** %.

II. Angewandt Antimon „Kahlbaum“ . . **0.1851** g

Oxydiert mit Salpetersäure; wenig Ammonnitrat, darauf Quecksilberoxyd darüber verjagt.

Tiegelgewicht	**12.9419** g		
$2^1/_2$ Std. Teclubrenner . . .	13.1780		
$^1/_4$ Std. Gebläse, HgO entfernt	13.1768	0.2349	
Glührückstand des HgO		0.0003	
		0.2346	**0.1852** g Sb

Fehler **+0.0001** g = **0.05** %.

Unstreitig führt die Anwendung von Quecksilberoxyd viel rascher zum Ziele, wie Ammonnitrat allein.

Die Überführung von Antimonsulfid in Tetroxyd gestaltet sich jetzt folgendermafsen:

Das Sulfid wird abfiltriert, gewaschen und mit Alkohol, Alkohol-Schwefelkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Äther entwässert und entschwefelt. Nach dem Trocknen löst es sich leicht vom Filter (Rössing). Man bewahrt es zwischen Uhrgläsern auf. Um die Sulfidreste vom Filter zu lösen, zerkocht man dieses in einem kleinen Porzellanschälchen mit wenig Schwefelammon.[1] Man erkennt die Vollendung der Extraktion am Eintrocknungsrand über dem Papierbrei. Dieser hebt sich tiefbraunrot vom weifsen Porzellan ab, so lange noch Antimon zugegen ist. Wird der Brei mit dem Platinspatel, eventuell mit einem Glasstab, gut durchgeknetet, so liefert die ganze Operation nur wenige Kubikzentimeter Flüssigkeit.

[1] Damit das Reagens kieselsäurefrei ist, mufs es jedesmal in kleiner Quantität in einem Kölbchen von Schottschem Glas frisch hergestellt werden.

Diese wird in einem gewogenen, geräumigen Porzellantiegel (30 ccm Inhalt) eingedampft. Nach dem Verjagen von Wasser und Schwefelammon bringt man das Sulfid ebenfalls in den Tiegel und oxydiert nun vorsichtig auf dem Wasserbad mit aufgelegtem Uhrglas zuerst mit verdünnter, später mit konzentrierter, endlich mit rauchender Salpetersäure. Dann dampft man zur Trockne und entfernt die Hauptmenge der Säuren vorsichtig im Tiegelluftbad. Man bedeckt mit einem Uhrglas und jagt so oft kleine Mengen Ammonnitrat aus dem Tiegel heraus, bis sich darin keine gröfseren Mengen roter Dämpfe mehr zeigen. Das Ammonsulfat wird wegsublimiert und man gibt eine gemessene Menge Quecksilberoxydpaste ein.[1] Nach dem Eintrocknen auf dem Wasserbad wird unter Anwendung von Asbestpappe auf dem Teclubrenner in einer gutziehenden Kapelle geglüht. Die letzten Reste des Oxydationsmittels werden durch kurzes Erhitzen auf einem kräftigen Gasgebläse entfernt.

Belege. Angewandt **20.02** ccm Sb-Lösung **0.1855** g Sb.

I. Schwefelsäure durch Hitze allein verjagt:

Tiegelgewicht	**17.1366**	
1 Std. Teclubrenner . .	17.3862	
1 Std. Teclubrenner . .	17.3791	
1 Std. Gebläse	17.3717	0.2351
$^1/_2$ Std. Gebläse	17.3709	
Glührückstand des HgO		0.0003
		0.2348 **0.1854** g Sb.

Fehler **−0.0001** g = **0.05** %.

II. Schwefelsäure unter Anwendung von NH_4NO_3 und HgO verjagt:

Tiegelgewicht	**19.3676**	
$1^1/_2$ Std. Teclu u. 10 Min. Gebläse	19.6038	
5 Min. Gebläse . . .	19.6024	0.2348
5 Min. Gebläse . . .	19.6021	
Glührückstand des HgO		0.0003
		0.2345 **0.1852** g Sb.

Fehler **−0.0003** g − **0.15** %.

[1] Diese wird hergestellt durch Fällen von Quecksilberchlorid mit reinstem Natron und oftmaliges Dekantieren mit destilliertem Wasser. Man mifst die Paste zweckmäfsig mit einer Pipette ab, hergestellt aus einem Stück Glasrohr durch leichtes Einfallenlassen der einen Öffnung auf dem Gebläse und durch Anbringen einer Marke. Jede Paste läfst einen Glührückstand, der bestimmt werden mufs.

Es ist demnach ein ganz beträchtlicher Vorteil darin zu suchen, die Schwefelsäure durch Ammonnitrat zu entfernen.

Nach Finkener[1] ist das Tetroxyd hygroskopisch. Ich kann diese Beobachtung nicht bestätigen. Man kann Tetroxydtiegel stundenlang an der Luft stehen lassen, ohne dafs sie ihr Gewicht im geringsten verändern. Dagegen nehmen die grofsflächigen Porzellantiegel nach dem Glühen und Erkalten im Exsikkator an sich oft um 2—3 mg an Gewicht zu, wenn sie auf der Wage stehen. Man erhält nur richtige Zahlen, wenn man mit dem Wägen wartet, bis sie, ohne oder mit Tetroxyd, das Gewicht nicht mehr ändern.

Die Antimonbestimmung als Tetroxyd reicht weder an Schnelligkeit der Ausführung noch an Zuverlässigkeit an die Trisulfidmethode heran. Sie liefert aber durchaus gute Zahlen. Ihr Vorteil besteht darin, dafs man gar keine Apparate braucht. Ein grofser Porzellantiegel ist das einzige Gerät, mit dem sie ausgeführt wird.

3. Antimonbestimmung als Metall durch Elektrolyse.

Es sind einzig die Schwefelalkalien, aus denen Antimon durch Elektrolyse praktisch abgeschieden werden kann. Dafs diese Abscheidung möglich ist, wurde durch Parodi und Mascazzini[2], ferner durch Luckow[3] nachgewiesen. Zur analytischen Bestimmung des Metalles wurde der Vorgang durch Classen und Reiss[4] zuerst angewendet.

Diese führen die Elektrolyse aus Schwefelammonium aus und geben 12 ganz vorzügliche Belegzahlen. Gleichwohl widerruft Classen die Arbeitsweise wenige Jahre später[5], da die Niederschläge aus diesem Lösungsmittel durch Schwefel verunreinigt sind, und nun schlägt er vor, fixe Schwefelalkalien zu verwenden. Die Lösung des Antimonsulfosalzes wird der Elektrolyse mit mattierten Platinelektroden unterworfen. An der Kathode scheidet sich das

[1] Mitteilg. aus d. kgl. techn. Versuchsanstalten, Berlin, 7 (1889), 80. Ref.: Classen, Ausgew. Methoden I, S. 144.

[2] *Zeitschr. analyt. Chem.* **18**, 587.

[3] *Zeitschr. analyt. Chem.* **19**, 13.

[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14**, 1629.

[5] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **17**, 2474.

Metall ab, die Anode umgibt sich mit einer gelben Polysulfidzone. Das Antimon, das sich in der Lösung im Anion vorfindet, geht zur Kathode. Ost und Klapproth[1] haben den Vorgang quantitativ verfolgt. Sie finden, dafs, sobald die Lösung nur genügend Schwefelalkali enthält, ein Wandern des Antimons zur Anode nicht stattfindet. An der Kathode tritt gleichviel Wasserstoff auf, wie in dem zugleich eingeschalteten Knallgasvoltameter, minus demjenigen, der dem abgeschiedenen Antimon entspricht. Der Vorgang ist danach zu deuten als eine Reduktion der Lösung durch kathodisch abgeschiedenen Wasserstoff resp. Natrium. An der Anode tritt kein Gas auf. Der gesamte anodische Sauerstoff wird durch das Schwefelalkali absorbiert; es wird Polysulfid und endlich Schwefel gebildet.

Metallisches Antimon löst sich in Schwefelalkali erst unter dem Einfluſs eines Oxydationsmittels:

$$2\,Sb + 6\,Na_2S + 3\,O = 2\,Na_3SbS_3 + 3\,Na_2O.$$

Als solches kann Polysulfidschwefel funktionieren:

$$2\,Sb + 3\,Na_2S_2 = 2\,Na_3SbS_3.$$

Wird bei einem Prozefs in derselben Reaktionssphäre Antimon und Polysulfid gebildet, so mufs ein Gleichgewicht eintreten zwischen dem gebildeten und dem unverändert gelöst bleibenden Antimon.

Sobald die Konzentration der Lösung an Antimon abnimmt, wird das elektrolytisch gebildete Natrium in immer höherem Mafse zur Wasserstoffbildung verwendet, der aus der Reaktion ausscheidet. Dagegen wird der gesamte anodische Sauerstoff zur Polysulfidbildung verwendet, denn um die eben besprochene Wanderung des Antimons zur Anode und seine Ausscheidung als Sulfid zu vermeiden, mufs Überschufs an Schwefelalkali zugegen sein. Je länger die Elektrolyse dauert, um so mehr wird das Gleichgewicht zu Ungunsten des abgeschiedenen Antimons verschoben. Wenn es also überhaupt gelingt, nach Classen alles Metall zur Ausscheidung zu bringen, so ist es nur den zwei Umständen zu verdanken, dafs das Polysulfid die Kathode nur durch langsame Diffusion erreicht, und dafs der kathodische Wasserstoff das Metall etwas schützt. Beide versagen, wenn die Elektrolyse über eine gewisse Zeit hinaus dauert. Die Schwierigkeit der Antimonelektro-

[1] *Zeitschr. angew. Chem.* **1900**, 828.

lyse nach Classen liegt also darin, den Moment des Unterbrechens zu treffen, wo die maximale Menge des Metalles abgeschieden ist[1]. Es hängt von den Versuchsbedingungen ab, ob überhaupt jemals das Ganze sich eine Zeitlang gefällt vorfindet. Ursprünglich im Bade vorhandenes Polysulfid verhindert auf jeden Fall die völlige Abscheidung[2].

Diese letzte Tatsache ist längstens bekannt. Um ihr vorzubeugen, oxydiert Classen[3] polysulfidhaltige Lösungen vor der Elektrolyse mit ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd und ersetzt das dadurch zerstörte durch frisches farbloses Alkalisulfid. Lecrenier[4] vermeidet den Übelstand in einer den Verhältnissen viel besser angepafsten Weise: er setzt dem Bade Natriumsulfit zu. Während Classen das Polysulfid oxydiert, zerstört er es durch ein Reduktionsmittel. Anstatt dafs daraus Thiosulfate und Sulfate gebildet werden, führt er es in wertvolles Monosulfid über. Der Widerstand des Bades wird verkleinert, da das Sulfit den Reduktionsvorgang unterstützt. Der Hauptvorteil aber besteht darin, dafs man von dieser Substanz dem Bade so viel zugeben kann, dafs Polysulfid sich während der Elektrolyse überhaupt nicht bildet.

Ost und Klapproth[5] haben ein anderes Verfahren gefunden, den Metallniederschlag vor dem anodischen Polysulfid zu schützen. Sie trennen die Elektroden durch ein Diaphragma und geben die Antimonlösung nur in den Kathodenraum. Obgleich sie überzeugend nachweisen, dafs bei Innehalten einiger Vorsichtsmafsregeln ein Wandern des Antimons zur Anode nicht stattfindet, dürfte das Verfahren von Lecrenier von den Analytikern doch vorgezogen werden.

Dem Natriumsulfit haften einige Unannehmlichkeiten an. Es ist nicht sehr ergiebig. Man mufs einer Elektrolyse 10—15 g davon zusetzen, das sind 50—75 ccm der ziemlich gesättigten Lösung. Bei Elektrolysiergeräten der gewohnten Gröfse verfügt man im ganzen nur über 100—150 ccm Volumen. Ich suchte deshalb nach einem anderen Reduktionsmittel und fand es im Kaliumcyanid[6]. Dieses

[1] Vergl. Ost, *Zeitschr. angew. Chem.* **1897**, 326.

[2] Es ist also unzulässig, ein Bad durch Wechseln der Schale auf Sb zu prüfen.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **18**, 1104.

[4] *Chem. Ztg.* **13**, 1219.

[5] *Zeitschr. angew. Chem.* **1900**, 828.

[6] Ich habe an Hand dieser Überlegung ein ganzes Jahr von KCN Gebrauch gemacht, vor dem Erscheinen der Notiz Hollards (*Bull. Soc. Chim. Paris* **29** (1903), 266), dafs er sich dieses Zusatzes bedient.

Reagens reduziert Polysulfide spielend leicht zu Monosulfid, indem es in Rhodanid übergeht:

$$KCN + Na_2S_2 = KCNS + Na_2S.$$

1 g Kaliumcyanid übt dieselbe Wirkung aus wie 4 g Natriumsulfit, und es ist bekanntlich sehr viel leichter löslich. 1—2 g genügen, ein Bad während der Dauer der Elektrolyse von 0.1 g Antimon farblos zu halten, und ein gelb gewordener Elektrolyt wird durch einen weiteren Zusatz sogleich wieder entfärbt. Den gewöhnlichen Verlauf der Elektrolyse nach Classen und die vortreffliche Wirkung des Cyanids soll folgender Versuch zeigen:

Angewandt **9.98** ccm Antimonlösung.	**0.1087** g Sb
Mit 20 ccm konzentrierter NaHS-Lösung bei 0.2 bis 0.03 Amp. und 0.95 bis 1.65 Volt elektrolysiert.	
Nach $4^1/_2$ Stunden Schalenwechsel, gefunden:	0.0769 g Sb
Nach 18 Stunden (über Nacht) Schalenwechsel, gefunden:	0.0004 g Sb
Zusatz von 2 g KCN. Nach $6^1/_2$ Stunden Schalenwechsel, gefunden:	0.0195 g Sb
Nach 19 Stunden Schalenwechsel, gefunden:	0.0140 g Sb
Nach 6 Stunden Schalenwechsel, gefunden:	—0.0002 g Sb
Summe, gefunden:	**0.1106** g Sb

Die zu Beginn farblose Lösung wurde tiefgelb. Das Cyanid entfärbte sie wieder völlig.

Die Abscheidungen zeigen eine prächtige helle Farbe und sind vollkommen dicht und festhaftend auf der mattierten Schale.

Bevor ich auf die polysulfidfreie Elektrolyse näher eingehe, mufs ich einige Bemerkungen über Elektrodenformen, über das Reinigen der Elektroden von den Abscheidungen und über Schwefelalkali einschalten.

Über verschiedene Elektrodenformen. Bei meinen Arbeiten verwendete ich neben den Elektrolysierschalen nach Classen auch Drahtnetzelektroden nach Winkler[1]. Diese Geräte vereinigen grofse Vorzüge auf sich. Sie lassen dem Elektrolyten freie Zirkulation, bei Trennungen können sie aus dem Bade fast ohne mitanhaftende Flüssigkeit herausgenommen werden, zudem sind sie billig, weil sie so leicht sind. Sie haben jedoch die Nachteile der Zylinder-

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32** (1899), 2192.

elektroden. Bei Elektrolysen, bei denen sich das Metall selbst an der Stromleitung nicht beteiligt, sondern nur durch kathodische Reduktion ausgeschieden wird, tritt es leicht ein, wenn die Elektrode nicht bis auf den Boden des Gefäfses reicht, dafs nur eine Zone des Bades, diejenige, die sich zwischen Anode und Kathode befindet, der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt ist. Für solche Arbeiten sind Schalenelektroden einzig zu empfehlen. Solange es sich nur um die Abscheidung von Kupfer handelt, bieten aber die ersteren grofse Vorteile. Ein Beispiel aus der Praxis mag Erwähnung finden: Es handelte sich um die Analyse einer Lösung, die nur noch Kupfer und Zink enthielt und zwar etwa im Verhältnis 10 : 1. Die Trennung mit Schwefelwasserstoff hätte wenigstens zweimal durchgeführt werden müssen. Es handelte sich darum, schnell vorwärts zu kommen. Die Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und über Nacht der Elektrolyse mit Drahtnetzkathode unterworfen. Das Kupfer war vollständig und zwar zinkfrei ausgeschieden.

Reinigen von Elektroden. Diese Arbeit bietet keine Schwierigkeiten bei Abscheidungen, die in Säuren leicht löslich sind. Ist das nicht oder nur beschränkt der Fall, dann ist man oft in Verlegenheit. Ich bin im Falle, für einige Niederschläge die Lösungsmittel angeben zu können: Bleiperoxyd löst sich sehr glatt in einer mit Salpetersäure angesäuerten Nitritlösung. Für Antimon gibt Ost[1] ein vorzügliches Verfahren an; er gibt weinsäuregesättigte Salpetersäure hinzu. Das Metall löst sich sogleich auf, das Platin wird nicht im geringsten angegriffen. Für Zinn wird vorgeschlagen, mit konzentrierter Salzsäure zu behandeln und den zurückbleibenden, dunkel gefärbten Belag mit konzentrierter Schwefelsäure zu entfernen. Damit machte ich keine guten Erfahrungen. Dagegen führt stark oxalsäurehaltige Salpetersäure rasch zum Ziel. Man gibt die Schalenelektrode in eine Porzellanschale und kocht sie mit der Säure aus. Oft bleibt ein zinnhaltiger Rückstand, der besonders beim Trocknen mit dunkler Farbe sichtbar wird. Dieser ist leicht nach Bunsens Methode zu entfernen. Man füllt das Platingefäfs mit verdünnter Salzsäure, gibt etwas Zink hinein und spült die Überreste dieses Metalles nachher mit konzentrierter Salzsäure heraus. Sollte die Behandlung noch nicht genügen, so führt sie sicherlich zum Ziele, wenn die Platinschale einige Zeit ausgeglüht worden ist.

[1] *Zeitschr. angew. Chem.* **1901**, 827.

Herstellung von Schwefelalkali. Eine Lösung von alkoholgereinigtem Ätzalkali wird mit Schwefelwasserstoff vollständig unter Luftabschluſs gesättigt: Man gibt die Lösung in einen Kolben, den sie nur zu $^2/_3$ Teilen anfüllt. Das Einleitungsrohr berührt mit einer sehr weiten Mündung nur eben die Oberfläche der Flüssigkeit. Das Ableitungsrohr ist zur Kapillare ausgezogen. Während des Einleitens nimmt die Flüssigkeit beträchtlich an Volumen zu zufolge der Wasserbildung:

$$NaOH + H_2S = NaSH + H_2O.$$

Sie färbt sich dunkelrotbraun und scheidet etwas dunkle Sulfide aus. Wird das Gas nicht mehr absorbiert, so filtriert man schnell in eine Platinschale und dampft rasch ein. Sobald eine Probe beim Abkühlen Krystalle ausscheidet, füllt man auf vorgewärmte Stöpselfläschchen von 50 ccm Inhalt ab. Hat man eine Lauge benutzt von 30 g Natron auf 500 ccm, so erhält man in dieser Weise eine fleischrot gefärbte Lösung, die Krystalle von derselben Farbe ausscheidet. Rotes Kaliumsulfhydrat erhält Schöne[1] beim Entwässern des Salzes im Wasserstoffstrom. Im übrigen aber fand ich in der Literatur keine Angaben, daſs meine Beobachtung schon gemacht worden wäre. Das Salz, welches ich nur erhielt bei Abwesenheit jeder Spur Luft während des Einleitens, scheint ein wasserarmes Sulfhydrat zu sein: Gieſst man die Mutterlauge aus einem Fläschchen ab und füllt man auf mit Wasser, so lösen sich beim kräftigen Umschütteln zuerst fast alle Krystalle zu einer roten Flüssigkeit, die plötzlich erstarrt zu einem fast weiſsen Krystallbrei. Die jetzt resultierende Mutterlauge ist farblos und wird mit der Zeit leicht gelblich. Mengt man rote Mutterlauge mit der farblosen, so schieſsen innerhalb kurzer Zeit farblose Krystalle von alaunähnlichem Habitus an. Bei der Entfärbung scheidet sich eine kleine Menge eines dunklen, groſsflockigen Niederschlages aus. Dieser löst sich nach dem Glühen zum Teil in verdünnter Salpetersäure. Zurück bleibt eine weiſse Masse, die, säureunlöslich, aus SiO_2 oder Al_2O_3 bestehen dürfte. Die Lösung enthält Eisen und eine sehr kleine Spur Kupfer. Ich halte die rote Farbe für diejenige der in der Substanz enthaltenen, kolloidal gelösten Sulfide des Eisens.

[1] *Pogg. Ann.* **131**, 398.

Für die Praxis wichtiger ist es, zu wissen, daſs man nach dieser Vorschrift gröſstenteils Sulfhydrat erhält, denn beim Konzentrieren tritt nur sehr wenig Schwefelwasserstoff aus, und die Analyse bestätigt die Zusammensetzung. Verwendet man eine solche Lösung in der Lagermetallanalyse zur Trennung des Antimons und Zinns von Kupfer, Blei und Eisen, oder zum Auflösen irgend eines Sulfids von Antimon oder Zinn, so hat man wohl zu beachten, daſs sie zwei Schwefelwasserstoffvalenzen auf eine Alkalivalenz repräsentiert. Man muſs sehr viel Alkali mit zusetzen, sonst entstehen plötzliche Schwefelwasserstoffentwickelungen, und man ist nicht imstande, ein Umherspritzen zu vermeiden.

Die Antimonelektrolyse bei Abwesenheit von Polysulfid. Die Antimonelektrolyse unter Anwendung von Natriumsulfit oder Kaliumcyanid als Entfärbemittel des Bades erlaubt, das Metall vollständig auszufällen. Sie gibt sehr konstante Zahlen. Merkwürdigerweise sind diese aber immer um ein beträchtliches zu hoch:

Nr.	Angewandt	Badzusatz	Gefunden	Fehler	%
1	0.1087	18 g Na_2SO_3	0.1106	+0.0019	1.8
2	0.1087	15 g Na_2SO_3	0.1104	+0.0017	1.6
3	0.1087	2 g KCN	0.1103	+0.0016	1.5
4	0.0924	2 g KCN	0.0934	+0.0010	1.1
5	0.1087	2 g KCN	0.1103	+0.0016	1.5
6	0.1087	1 g KCN	0.1108	+0.0021	2.0

Ich gehe aus von einer Lösung, deren Gehalt an reinstem Antimon bestätigt ist durch die Bestimmung als Trisulfid sowohl, wie als Tetroxyd, und erhalte durch vollständige elektrolytische Abscheidung einen Niederschlag von bedeutend höherem Gewicht. Ich löse auf in weinsäurehaltiger Salpetersäure, fälle mit Schwefelwasserstoff und erhalte (Versuch 6) 0.1521 g Sb_2S_3

entsprechend **0.1086** g Sb,

genau übereinstimmend mit der Menge des abgewogenen Antimons.

Die Zahlen von Lecrenier[1] bestätigen meine Erfahrung nicht:

Antimon angewandt	Gefunden	Fehler
0.2008	0.1996	−0.0012
0.1874	0.1870	−0.0004
0.0942	0.0946	+0.0004

Leider spricht er sich nicht darüber aus, ob seine Bäder nach der Elektrolyse antimonfrei sind.

[1] *Chem. Ztg.* **13**, 1219.

Hollard[1] gibt für die Elektrolyse unter Zusatz von Kaliumcyanid folgende Zahlen:

Antimon angewandt	Gefunden	Fehler
0.1492	0.1504	+0.0012
0.2000	0.2027	+0.0027
0.1483	0.1543	+0.0060
0.1500	0.1438	−0.0062

Auch er macht keine Angaben über die Badprobe. Auffallend ist aber, und das entspricht durchaus meiner Erfahrung, dafs drei von vier Versuchen grofse positive Fehler aufweisen.

Ich habe die Versuchsbedingungen nach mannigfaltigen Richtungen abgeändert, ohne auf den Grund des Zuhochausfallens zu stofsen. Ebenso gelang es mir auch nicht, eine Verunreinigung der Abscheidung nachzuweisen.

In erster Linie möchte man an einen Schwefelgehalt denken. Ich löste mehrfach Abscheidungen in weinsäurehaltiger Salpetersäure auf. Es entstehen völlig klare Flüssigkeiten ohne die geringste Schwefelsuspension. Verdünnt und mit Baryumchlorid versetzt, entsteht niemals, auch nach langem Absitzenlassen, ein Niederschlag.

Ich führte blinde Versuche aus:

17 ccm konzentrierte Natriumsulfhydratlösung
20 ccm Kaliumcyanid 1 : 10

wurden auf 100 ccm verdünnt und elektrolysiert.

Gewicht der Kathodenschale vorher . 37.8622 g
Nach 18 Stdn. Elektrolyse mit 1 Volt 37.8621 g.

Schalenwechsel:

Gewicht der Kathodenschale vorher . 35.4074 g
Nach 45 Stdn. Elektrolyse mit 1 Volt 35.4073 g.

Bei 1 Volt Spannung tritt somit bei der Elektrolyse von Natriumsulfid mit Kaliumcyanid eine Gewichtsänderung der Kathode nicht ein. An Hand dieses Versuches wurde bei allen folgenden die Beendigung der Abscheidung festgestellt, indem man das Bad in eine frische Schale gofs und den Versuch weiterführte.

Ein Variieren der Stromstärke, erreicht durch Variieren der Spannung, zeigte ohne Ausnahme, dafs der positive Fehler wächst mit dem Wachsen dieser Faktoren, mit anderen

[1] *Bull. Soc. Chim. Paris* **29**, 266.

Worten: mit der Verkürzung der Versuchsdauer. Zur völligen Abscheidung ist 1 Volt Spannung erforderlich. Diese Gröfse wurde bei allen folgenden Versuchen eingehalten. Es entspricht ihr, bei Verwendung von Scheibenanode und Schalenkathode von 1 qdcm Fläche bei Zimmertemperatur, etwa eine Stromstärke von 0.1—0.05 Ampère. Man scheidet damit über Nacht 0.1 g Antimon vollkommen ab.

Anwendung verschiedener Mengen Antimon ergibt einen wachsenden Fehler mit wachsender Menge.

Nr. 7.	5.00 ccm Antimonlsg.	entspr.	0.0545 g	ergaben	0.0548 g,	Fehler 0.5 %
8.	9.98 „	„	„	0.1087 g	„	0.1095 g, „ 0.7 „
9.	20.02 „	„	„	0.2180 g	„	0.2204 g, „ 1.1 „

Der Fehler bleibt derselbe bei Verwendung verschiedener Elektrodenformen und Temperatur:

Nr.		Angewandt	Gefunden	Fehler	%
10.	Warm auf Drahtnetz*	0.1087 g	0.1102 g	0.0015	1.4
11.	Kalt auf Schale . .	0.1087 g	0.1103 g	0.0016	1.4
12.	Kalt auf Schale . .	0.1087 g	0.1102 g	0.0015	1.4

* Auf dem blanken Drahtnetz erhält man nur in der Wärme genügend festhaftende Abscheidungen.

Aus Schwefelammon erhält man etwas niedrigere Zahlen, wie aus Schwefelkalium oder Schwefelnatrium. Ein Zusatz von Alkalihydroxyd macht das Resultat gröfser werden:

Nr.			Angewandt	Gefunden	Fehler	%
13.	NH_4HS	20 ccm	0.1087 g	0.1095	0.0008	0.7
14.	NH_4HS	20 ccm NH_4OH 20 ccm	0.1087 g	0.1094	0.0007	0.6
15.	NH_4HS	50 ccm	0.1087 g	0.1095	0.0008	0.7
16.	NaHS*	20 ccm	0.1087 g	0.1103	0.0016	1.5
17.	NaHS	20 ccm NaOH 5 g	0.1087 g	0.1122	0.0035	3.2
18.	NaHS	20 ccm NaOH 10 g	0.1087 g	0.1119	0.0032	3.0

* Konzentrierte Lösung.

Die Schalen waren nach dem Waschen mit Alkohol und Äther getrocknet und darauf kurze Zeit im Dampfschrank oder auf freier Flamme erwärmt worden. Ich trocknete die Schalen mit Alkohol und Äther und zog einige Zeit einen Strom trockener Luft darüber. Eine Änderung in den Resultaten war nicht wahrzunehmen.

Es kann endlich das Silicium in Frage kommen, das die Schwefelalkalilösungen sicherlich aus den Gläsern aufgenommen

haben. Ich versetzte das Bad mit mehr Kieselsäure durch Zusatz von Wasserglas:

Nr.		Angewandt	Gefunden	Fehler	%
19.	Ohne Wasserglas	0.0924 g	0.0934 g	+0.0010	1.1
20.	3 Tropfen Wasserglas	0.0924 g	0.0934 g	+0.0010	1.1
21.	15 Tropfen Wasserglas	0.0924 g	0.0939 g	+0.0015	1.6

Um ein letztes nicht unversucht zu lassen, bog ich zwei Drahtnetzelektroden von gleicher Gröfse so, dafs sie ineinander zu setzen und bei der Elektrolyse abwechselnd als Anode und als Kathode zu gebrauchen waren. Die Meinung war, auf der einen Metall niederzuschlagen und dieses mehrfach und aus verschiedenen Bädern hin- und herzutreiben. Es bestand eine letzte Hoffnung, damit der Ursache des Fehlers auf die Spur zu kommen. Der Versuch ist leicht auszuführen. Das Metall wird glatt und vollständig von der als Anode eingehängten, antimonbelegten Elektrode weggelöst. Ich konnte jedoch kein einheitliches Resultat erhalten. Es traten die Verluste störend auf, die durch Abblättern von der blanken Netzelektrode entstehen. Ich konnte, ausgehend von 0.1087 g Antimon, nach sechsmaligem Hin- und Hertreiben, zum Teil aus frischen Bädern, von der Kathode mittels weinsäurehaltiger Salpetersäure 0.1058 g lösen, die, mit Schwefelwasserstoff gefällt, 0.1416 g Sb_2S_3 gaben, das entspricht 0.1010 g Sb.

Da die elektrolytische Abscheidung des Antimons so leicht und mühelos gelingt, würde es sich lohnen, wenn sie von anderer Seite nachgeprüft würde. Und sollte es nicht gelingen, den Fehler zu finden, so ist dieser so konstant, dafs er, zeitweise durch Kontrollversuche nach der Trisulfidmethode festgestellt, aus den Resultaten mit genügender Genauigkeit zu eliminieren ist.

In neuester Zeit veröffentlicht A. Fischer[1] ebenfalls eine Arbeit über die Verwendung von Kaliumcyanid in der Elektrolyse des Antimons. Er erhält sehr gute Zahlen, die nicht zu hoch sind. Meine Versuche bestätigen jedoch seine Resultate vollkommen. Er verwendet als Ausgangsmaterial nicht das reine Antimon des Handels, sondern ein elektrolytisch abgeschiedenes, das er in Polysulfid löst und nach Zusatz von Kaliumcyanid wieder abscheidet. Dieses Vorgehen ist nach meinen Versuchen prinzipiell fehlerhaft: Das elektrolytisch abgeschiedene Antimon darf nicht als „rein“ betrachtet werden.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 2348.

Wenn man die Abscheidung in Salpeterweinsäure auflöst und als Trisulfid bestimmt, resultiert eine beträchtlich niedrigere Zahl, die genau auf das Gewicht der Metallmenge stimmt, von der man ursprünglich ausgegangen ist.

B. Zinn.

Ausgangsmaterial.

Da ich bei Antimon mit dem Metalle als Ausgangsmaterial so gute Erfahrungen machte, bin ich auch bei Zinn davon ausgegangen. Von Kahlbaums reinem Präparat wog ich 10 g ab und schmolz es unter Kaliumcyanid, um eventuell vorhandenem Oxyd Rechnung zu tragen. Der gereinigte Regulus wurde gewogen, am Rückflufskühler mit Königswasser gelöst und mit Natriumsulfid in das Sulfosalz übergeführt, wie ich bei Antimon ausgeführt habe. Im Gegensatz zu dort lieferte die Operation nur wenige Flocken unlöslicher Substanz. Ich filtrierte in einen Literkolben. Das ausgewaschene und veraschte Filter wurde mit Salpetersäure behandelt. Es war enthalten:

Blei . . .	0.045 %
Kupfer . .	0.010 %
Eisen . . .	0.008 %
Summa:	**0.063 %**

Antimon und Arsen sind nicht vorhanden, denn das aus der Schwefelalkalilösung ausgefällte Sulfid löst sich vollständig in einer Lösung von primärem Ammonoxalat.

1. Bestimmung des Zinns als Oxyd.

Zinn wird immer als Oxyd, ausgehend vom Sulfid oder Hydrat, oder als Metall elektrolytisch abgeschieden, gewogen. Das Sulfid fällt sehr schleimig, besonders wenn während des Einleitens von Schwefelwasserstoff gekocht wird. Man vermeidet diese Fällungsweise wo man kann, denn zufolge dieses Umstandes filtriert es sehr schlecht und, was schlimmer ist, hält es hartnäckig fremde Stoffe, besonders Alkalisalze fest. Die Resultate fallen immer zu hoch aus. Dagegen ist Zinn durch Hydrolyse aus der völlig neutralen Lösung seiner Salze in sehr schöner Form als Hydrat abzuscheiden,

Man hat nur dafür zu sorgen, dafs viel Salz zugegen ist, sonst entstehen Pseudolösungen. In Gegenwart vieler Salze der fixen Alkalien fallen die Resultate auch hier leicht etwas zu hoch aus. In der Literatur findet man, dafs Zinnoxyd beim Glühen lange Zeit Wasser zurückhält. Diese Angabe beruht wohl auf einem Irrtum, denn man erhält aus metallischem Zinn durch Oxydation mit Salpetersäure schon durch Glühen auf kleiner Gebläseflamme glatt Zinnoxyd.

Angewandt Zinn „Kahlbaum“				**0.2021** g Sn
	Tiegelgewicht	**16.6318**		
$^3/_4$ Std. kleines Gebläse	16.8895	0.2577	0.2023 g Sn	
1 Std. grofses Gebläse	16.8889	0.2571	0.2017 g Sn	
1 Std. grofses Gebläse	16.8887	0.2569	0.2015 g Sn	

Die Verhältnisse sind analog wie bei Kieselsäure. Diese gibt, aus Wasserglas gefällt, nur nach langem Glühen auf dem Gebläse konstantes Gewicht. Nach Lunge [1] läfst sie sich dagegen, dargestellt aus ihrem Fluorid, schon auf dem Bunsenbrenner völlig entwässern. Hillebrand bestätigt Lunges Versuch. Er vertritt die Ansicht, dafs der aus Wasserglas gefällte Niederschlag ein sehr glühbeständiges Hydrat liefert. Wahrscheinlicher aber ist, dafs es sich auch hier um ein Einschliefsen von Alkalisalz handelt, das unauswaschbar, sich erst beim andauernden Glühen verflüchtigt.

Da die Methode der Zinnbestimmung als Oxyd zureichend ausgearbeitet ist, gehe ich nur auf die Elektrolyse näher ein.

2. Bestimmung des Zinns durch Elektrolyse.

Zinn wird nach Classen [3] elektrolytisch aus Schwefelammon- oder Ammonoxalatlösung abgeschieden. Das gebräuchlichere Lösungsmittel ist das erstere, obschon Classen [3] und andere [4] ausdrücklich das letztere empfehlen. Die Verwendung von Schwefelammon in der Elektrolyse zeigt eine grofse Anzahl Nachteile, während die Zinnabscheidung aus Oxalat so schöne Resultate liefert, dafs sie zur Atomgewichtsbestimmung hat verwendet werden können [5]. Der

[1] *Zeitschr. angew. Chem.* **1897**, 425.

[2] *Journ. Am. Chem. Soc.* **24** (1902), 362.

[3] Ausgewählte Methoden I, S. 16 und Quant. Analyse durch Elektrolyse. 3. Aufl. S. 104.

[4] Vergl. Medicus und Mebold, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8, 690.

[5] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **21**, 2900.

Grund, warum die erstgenannte Methode vorgezogen wird, liegt in folgendem: Bei der Analyse von Zinnverbindungen handelt es sich in der Regel darum, Zinn in seinem Sulfidniederschlag zu bestimmen. Dieser löst sich leicht in Schwefelammon und ist dann zur Elektrolyse bereit. Um ihn in Oxalat überzuführen, kennt man bisher nur den einen, von Classen[1] vorgeschlagenen Weg, mit Wasserstoffperoxyd zu oxydieren und mit Oxalsäure wieder zu lösen, und diese Operation ist etwas umständlich. Beim Studium von Rössings Trennung des Zinnsulfids von Antimonsulfid führte ich eine Reihe Versuche aus über das Auflösen von Zinnsulfid in Oxalsäure. Dabei fand ich die Methode, Zinnsulfidlösungen sehr rasch in Oxalatlösungen zu überführen:

Lösen von Zinnsulfid in Oxalaten. Zinnsulfidsuspension, erhalten durch Ansäuern einer Natriumsulfostannatlösung, mit viel fester Oxalsäure versetzt, ging auf dem Wasserbad langsam in Lösung unter Zurücklassen von kleinen Mengen Schwefel. Der Löseprozefs wurde bedeutend beschleunigt, wenn man etwas Ammonoxalat hinzufügte. Die Vorversuche ergaben ferner, dafs überschüssig zugesetzte Salzsäure den Prozefs hemmt, dafs es dagegen vorteilhaft ist, die Oxalsäure schon gelöst zuzugeben (Rössing). Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse wurde folgende Versuchsreihe ausgeführt.

Siedend heifse Lösungen von Normaloxalsäure und Normalammonoxalat wurden bereit gehalten. Zinnsulfosalzlösung wurde in kleine Bechergläser abgemessen. 10 ccm entsprachen 0.11 g Zinn.

1. 10 ccm Zinnlösung
   100 „ heifses Wasser
   100 „ heifse *n*-Oxalsäurelösung (6.3 g).

Die braunorange gefärbte Mischung scheidet langsam Flocken des Sulfids aus, die sich während einstündigen Siedens nicht wieder lösen.

2. 10 ccm Zinnlösung
   100 „ heifses Wasser
   100 „ heifses *n*-Ammonoxalat (7.1 g).

Die klare Lösung nach 5 Minuten mit
   10 ccm *n*-Salzsäure

[1] Classen, Ausgewählte Methoden I, S. 16.

versetzt, gibt eine weifsgelbe, bald braun werdende Fällung, die sich beim Sieden nicht mehr ändert.

3. 10 ccm Zinnlösung
100 „ heifses Wasser
50 „ heifse *n*-Oxalsäure (3.2 g)
50 „ heifses *n*-Ammonoxalat (3.6 g)

Es entsteht ein Niederschlag, der sich sogleich wieder vollständig löst. Es bleibt nur eine leise Trübung von Schwefel zurück.

4. 10 ccm Zinnlösung
100 „ heifses Wasser
10 „ *n*-Salzsäure
25 „ heifses *n*-Ammonoxalat (1.8 g)
75 „ heifse *n*-Oxalsäure (4.8 g)

5. 10 ccm Zinnlösung
150 „ heifses Wasser (reagiert sauer)
5 „ *n*-Salzsäure
25 „ heifses *n*-Ammonoxalat (1.8 g)
25 „ heifse *n*-Oxalsäure (1.6 g)

Beidemal wird zu Beginn fast aller Niederschlag mit orangebrauner Farbe gelöst; nach kurzer Zeit wird die Farbe heller und es scheidet sich etwas Zinnsulfid aus.

Nachdem der erste Versuch eine Stunde gesiedet, fügte ich Ammonoxalatlösung dazu. Das Sulfid löst sich nur sehr langsam auf. Durch das Kochen mit Salzsäure ist das Zinnsulfid bedeutend unlöslicher geworden. Es hat sich dabei viel dunkler gefärbt[1]. Durch Essigsäure läfst sich aus Zinnsulfosalzlösung ein fast weifser Niederschlag ausfällen, der sich in Oxalat spielend leicht löst.

Die Resultate sind wie folgt zusammenzufassen:

Eine Zinnsulfosalzlösung läfst sich, am besten durch primäres Ammonoxalat, sehr leicht und vollständig in Oxalatlösung überführen.

Auf 0.1 g Zinn als Disulfid ist hierzu wenigstens 3.5 g Oxalat nötig.

Ausfällen des Sulfids mit einer starken Säure und

[1] Vergl. Clarke, *Chem. News* **21**, 124.

besonders Kochen des Niederschlages mit Säure (auch schon Oxalsäure) vermindert die Löslichkeit beträchtlich.

Um eine Zinnsulfosalzlösung zur Elektrolyse aus Oxalsäure vorzubereiten, geht man folgendermafsen vor:

Die Lösung des Sulfids in Schwefelalkali wird mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Man löst gleiche Gewichte Oxalsäure und Ammonoxalat in heifsem Wasser, so dafs die Summe der Oxalate auf je 0.1 g Zinn mehr beträgt wie 3.5 g, erhitzt diese Lösung zum Sieden und gieſst sie zum Sulfid. Man erhält sogleich eine Lösung, die nur eine kleine Trübung von Schwefelmilch enthält und die sich vortrefflich zur Elektrolyse eignet.

Zinnelektrolyse aus Oxalsäure. Die völlige Abscheidung des Zinns aus Ammonoxalat gelingt sehr leicht, sofern man nur darauf achtet, dafs immer freie Oxalsäure zugegen ist. Und doch darf die Konzentration der letzteren nicht zu hoch sein; die Kathode belegt sich erst mit Metall, nachdem ein Übermafs von Oxalsäure durch anodische Oxydation entfernt ist. Es ist zu beachten, dafs die Azidität bei dieser Elektrolyse immer weiter abnimmt, während die Alkalinität sich beinahe gleich bleibt. Es kommt ein Zeitpunkt, wo das Auftreten von Ammoniakgeruch anzeigt, dafs das Bad alkalisch geworden. Nun bildet sich Ammonkarbonat:

$$\begin{matrix} COONH_4 \\ COONH_4 \end{matrix} + O = C\!=\!O \begin{matrix} ONH_4 \\ ONH_4 \end{matrix} + CO_2$$

Von nun an scheidet sich aber auch kein Zinn mehr aus, im Gegenteil, das abgeschiedene löst sich wieder auf. Daraus erklärt es sich, dafs Classen erst dann vermochte, Zinn quantitativ abzuscheiden, nachdem er den zuerst angewandten Badzusatz von neutralem Ammonoxalat ersetzte durch das saure Oxalat[1] und später durch ein Gemenge von beträchtlich mehr Oxalsäure wie Ammonsalz.[2] Geht man aus von Zinnsulfid, dann ist es nach dem oben Erwähnten vorteilhaft, das primäre Oxalat zum Lösen zu verwenden. Die Azidität dieses Salzes wird nicht ausreichen für die ganz beträchtliche Zeit, die nötig ist, die letzten Spuren des Metalls auszuscheiden. Es empfiehlt sich nicht, diese zu vergröfsern durch Zusatz von Oxalsäure, denn diese wird leicht Zinn zurückhalten.

[1] Elektrolyse, 3. Aufl., S. 103.
[2] Angew. Methoden I, S. 169.

Es ist vorteilhafter, sie nach Bedarf aus dem vorhandenen Ammonoxalat durch Zusatz einer starken Säure freizumachen. Salzsäure darf man nicht anwenden, denn in Gegenwart von Chloriden tritt an der Anode Chlorstickstoff auf, sie wird angegriffen und man erhält zu hohe Resultate, sei es durch Abscheidung des gelösten Platins, sei es durch Mitabscheidung von Kohle. Dagegen bewährt sich Schwefelsäure ausgezeichnet. Es schadet selbst ein kleiner Überschufs nicht. Dieser darf allerdings 4 g pro 100 ccm nicht überschreiten, sonst bleibt Zinn gelöst.

Zinnelektrolyse aus Oxalat.

Angew. g Sn	Stromstärke Amp.	Primäres Ammonoxalat g	Schwefelsäure 1 : 1 zugesetzt nach	ccm	Gesamtdauer Stunden	Gefund. g Sn	Fehler	%
0.1017	0.75—1.00	15	$5^1/_2$ St.	10	28	0.1036	+0.0019	1.7
0.1017	0.48—0.65	5	3	10	7	0.1021	+0.0004	0.4
0.2555	0.35—0.24	15	7	10	24	0.2555	0.0000	0.0
0.2555	0.38—0.20	15	8	10	24	0.2548	−0.0007	0.3
0.2555	0.30—0.10	15	$7^1/_2$	10	23	0.2550	−0.0005	0.2
0.2555	0.38—0.20	30	3	5	22	0.2551	−0.0004	0.2
0.1017	0.15—0.10	15	6	2	21	0.1016	−0.0001	0.1
0.2555*	0.34—0.24	15	6	10	24	0.2547	−0.0008	0.3

* Den Einfluss von Polysulfid zu ermitteln, wurde beim letzten Versuch die Zinnlösung mit Schwefel gesättigt angewandt.

Dieser Überschufs ist aber nach der Berechnung bei allen Versuchen der vorstehenden Tabelle zugegen, die auf 15 g primäres Ammonoxalat 10 ccm Schwefelsäure 1 : 1 zugesetzt bekommen haben, und die Resultate zeigen, dafs er erlaubt ist. Um die Oxalate in Lösung zu halten, führt man die Elektrolyse in der Wärme aus (60—80°). Die Niederschläge haben ein prächtiges, silberähnliches Aussehen. Aber auch bei Verwendung von Schwefelsäure können die Resultate zu hoch ausfallen, indem sich etwas kohlige Substanz mit absetzt, wenn die Stromstärke zu hoch ist, oder wenn während des Vorganges Teile der Abscheidung der Luft ausgesetzt sind. Die erstere darf bei kleinen Metallmengen 0.2 Amp. pro Quadratdezimeter nicht übersteigen und man sorgt durch Ersatz des verdampften Wassers dafür, dafs das Zinn immer mit Flüssigkeit bedeckt ist. Die Oxalate zeigen die unangenehme Eigenschaft, über den Rand der Schale zu kriechen. Man hat jedoch keine

Verluste zu befürchten, sofern diese nur nicht zu stark gefüllt ist. Die Erscheinung tritt erst nach vielen Stunden ein, nachdem unter normalen Umständen die gröfste Menge des Zinns abgeschieden ist.

Um in einer Zinnsulfosalzlösung das Zinn nach der Oxalatmethode elektrolytisch zu bestimmen, führt man sie nach S. 47 in Oxalatlösung über und setzt diese einem Strom von etwa 0.2—0.3 Amp. (entsprechend 2—3 Volt) aus. Nach 6 Stunden ist die Hauptmenge des Metalls abgeschieden. Man fügt 8 ccm Schwefelsäure (1 : 1) hinzu. Nach 24 Stunden Versuchsdauer wechselt man die Schale. Es wird regelmäfsig alles Zinn ausgefällt sein. Die Methode liefert ganz vorzügliche Zahlen.

Zinnelektrolyse aus Schwefelammon. Zinn ist aus Schwefelkalium oder Schwefelnatrium nur sehr unvollständig abzuscheiden. Es gelingt sogar, die Abscheidung völlig zu verhindern bei Verwendung schwacher Ströme auf stark alkalihydroxydhaltige Bäder. Aus Schwefelammon dagegen fällt es vollständig aus. Diese Fällungen sind fast immer schwammig und leicht wegzuspülen und zeigen beträchtlich zu hohe Gewichte,[1] sei es, dafs sie schwefelhaltig sind, sei es, dafs sie Flüssigkeit einschliefsen. Zudem zeigt das Lösungsmittel eine ganze Anzahl anderer Unannehmlichkeiten. Abgesehen von dem unerträglichen Geruch seiner Dämpfe und davon, dafs diese für Akkumulatoren, die man doch oft im Elektrolysierraum aufbewahren mufs, sehr schädlich sind, erzeugt es auf den zu wägenden Elektrolysiergeräten Schwefelausscheidungen. Das schlimmste aber ist, dafs es die Platinelektroden sehr stark angreift. Ich kann die Beobachtung Osts[2] vollkommen bestätigen. Es gelingt, aus solchen Schwefelammonbädern schwarze Flocken abzuscheiden, die nur in warmem Königswasser löslich sind. Diese Lösung gibt mit Chlorkalium typische Chloriplatinatfällungen. Andererseits zeigen die Anoden ganz beträchtliche Gewichtsabnahmen:

während	8	Stunden	Elektrolyse . .	0.0084 g
„	19	„	„ . .	0.0061 g
„	19	„	„ . .	0.0101 g.

Es ist einleuchtend, dafs unter solchen Umständen eine Elektrolyse nicht einwandsfrei durchzuführen ist.

[1] Vergl. Medicus und Mebold, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8, 690.

[2] *Zeitschr. angew. Chem.* **1897**, 327.

Da die Elektrolyse aus Oxalatlösung so vorzügliche Resultate liefert, und da nach meinen Versuchen die Umwandlung von Sulfosalzlösungen in Oxalatlösungen so leicht und vollkommen gelingt, halte ich dafür, dafs man die Bestimmung des Zinns durch Elektrolyse aus Schwefelammonium als eine ungenügende und unangenehme Methode vollständig fallen lassen soll.

C. Trennung des Antimons von Zinn.

F. W. Clarke hat zuerst beobachtet, dafs Zinn aus einer konzentrierten Lösung von Oxalsäure durch Schwefelwasserstoff nicht ausgefällt wird. Gestützt auf diese Tatsache, arbeitete er Trennungen des Zinns von verwandten Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe aus.[1] Von diesen Trennungsmethoden hat in erster Linie diejenige von Antimon praktische Anwendung gefunden, denn die bisher bekannten Methoden leiden an Umständlichkeit oder sind mit mehrfachen Fehlern behaftet.

Das Clarkesche Verfahren war schon mehrfach der Gegenstand von Untersuchungen. Hiervon die bedeutendste ist in letzter Zeit diejenige von Rössing.[2] Er hat eingeführt, das Sulfidgemisch direkt der Einwirkung der Oxalsäure auszusetzen, während Clarke und Lesser[3] dieses zuerst mit Salzsäure zersetzen, eine umständliche Arbeit, da sie nach Jannasch[4] der Flüchtigkeit des Zinntetrachlorids wegen am Rückflufskühler ausgeführt werden mufs. Wie ich aber in der Einleitung ausgeführt habe, sind seine Versuche nicht an Materialien bekannten Gehaltes ausgeführt worden. Zudem vermifst man die Begründung seiner, im allgemeinen gewifs vortrefflichen Arbeitsvorschrift. Ich stellte mir die Aufgabe, diese Methode nach möglichst vielen Seiten kennen zu lernen. Das ist aber erst möglich, nachdem für die beiden Metalle Bestimmungsmethoden gefunden sind, die sich direkt an die Trennung anschliefsen und die, bei kleiner Empfindlichkeit auf veränderte Bedingungen, schnell und genau auszuführen sind.

Nach vielen Versuchen ist es mir gelungen, die Verfahren, die diesen hohen Anforderungen genügen, zu finden. Für Antimon liegt

[1] *Chem. News* **21**, 124.
[2] *Zeitschr. analyt. Chem.* **41** (1902), 1.
[3] Inaug.-Dissert., Berlin 1886. (Ref.: *Zeitschr. analyt. Chem.* **27**, 218.
[4] Gewichtsanalyse, S. 102.

die Methode nahe. Man erhält es aus der Trennung als Sulfid. Es wird durch eine einfache Erhitzensoperation im Kohlensäurestrom zum Wägen bereit gemacht. Nicht so bei Zinn. Dieses befindet sich nach Clarke in einer Lösung von abnormal grofsem Oxalsäuregehalt. Von ihm sowohl wie von Lesser und Rössing wird diese mit Ammoniak abgestumpft. Sie säuern an mit Essigsäure und fällen mit Schwefelwasserstoff als Sulfid. Damit nehmen sie die unangenehmen Eigenschaften des letzteren mit in Kauf. Ratner[1] rät ab, das Zinn aus einer Flüssigkeit zu fällen, die so viel Oxalsäure enthält, und empfiehlt, es auf ein Stücklein massives Zink niederzuschlagen. Dieses löst er in Salpetersäure und filtriert die Zinnsäure ab: Es scheint eine grofse Menge Zink nötig zu sein, diese Fällung vollständig zu machen. Ich habe mit der zehnfachen des Zinns dieses bei weitem nicht niederschlagen können, und aus starker Zinknitratlösung wird die Zinnsäure sicherlich mit Zink verunreinigt fallen. Ich versuchte, die Hauptmenge der Oxalsäure durch Oxydation zu entfernen; ich gab jedoch die Versuche mit festem Oxydationsmittel bald wieder auf, da die grofse Menge der entstehenden Reaktionsprodukte die nachträgliche Fällung des Zinns stört. Oxydiert man mit Permanganat, so fällt die Zinnsäure manganhaltig aus. Es gelingt auch, die Oxalsäure durch Persulfat in ammoniakalischer Lösung zu zerstören. Man braucht aber auf 15 g der Säure reichlich 35 g Ammonpersulfat, und aus so konzentrierter Salzlösung fällt Zinnsäure feinpulverig und schlecht filtrierbar. Dagegen führt die Oxydation durch Elektrolyse vortrefflich zum Ziel, denn sobald die Konzentration der Oxalsäure durch die anodische Wirkung genügend vermindert ist, scheidet sich das Zinn selbst an der Kathode quantitativ ab.

Um die Clarke-Rössingsche Trennung kennen zu lernen, studierte ich nun die Löslichkeitsverhältnisse der Sulfide von Antimon und Zinn in Oxalsäure. Die Resultate der Versuche mit Zinnsulfid sind an anderer Stelle niedergelegt (S. 45 ff.). Über Antimonsulfid ergibt sich das folgende: Bei Siedehitze lösen sich trotz des Einleitens von Schwefelwasserstoff wägbare Mengen Antimon in einer Flüssigkeit, die mehr als 3 g primäres Ammonoxalat auf 100 ccm enthält, und die Zahl dürfte bei Oxalsäure eine ähnliche sein. Sinkt die Tem-

[1] *Chem. Ztg.* **26**, 873.

peratur jedoch nur wenig unter 100°, so wird auch aus einer bedeutend konzentrierteren Oxalsäurelösung alles Antimon durch Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt. Rössings Vorgehen ist durchaus empfehlenswert: Nachdem man die vorgeschriebene Zeit bei Siedehitze gearbeitet hat, dreht man die Flamme aus und unterbricht das Einleiten von Schwefelwasserstoff erst 5—10 Minuten später. So gelingt es leicht, vollständige Fällungen zu erhalten aus folgenden Oxalatkonzentrationen:

25 g primäres Ammonoxalat auf 400 ccm verdünnt
15 g „ „ „ 250 „ „
30 g Oxalsäure „ 250 „ „

Wünscht man aber ein Antimonsulfid mit oxalsäurehaltigem Waschwasser zu waschen, so darf seine Konzentration 1 % nicht übersteigen.

Anschliefsend gebe ich zwei Antimonbestimmungen als Trisulfid, ausgefällt aus einer stark oxalathaltigen Lösung. Bei der ersten war die Verdünnung so grofs, dafs ich sogleich nach dem Unterbrechen des Siedens filtrieren konnte, bei der zweiten fällte ich aus konzentrierterer Lösung, indem ich während des Einleitens, nach dem Sieden, eine kurze Zeit abkühlen liefs.

Angewandt 25 ccm Antimonlösung **0.2322** g Sb

I. Ansäuern mit Salzsäure, 10 g primäres Ammonoxalat, verdünnt auf 400 ccm, siedend H_2S einleiten, sogleich filtrieren:
gefunden 0.3245 g Sb_2S_3 **0.2317** g Sb

II. Ansäuern mit Salzsäure, 10 g primäres Ammonoxalat, verdünnt auf 300 ccm, siedend H_2S einleiten, Flamme ausdrehen, nach 5 Minuten Gasstrom unterbrechen, filtrieren:
gefunden 0.3245 g Sb_2S_3 **0.2317** g Sb

Es ist zu beachten, dafs Oxalsäure bei 300° noch nicht sehr flüchtig ist. Das Sulfid mufs ausgewaschen werden, bis zum Verschwinden der Reaktion im Filtrat. Anderenfalls erhält man zu hohe Zahlen.

Nach den S. 46 mitgeteilten Resultaten war eine möglichst weitgehende Trennung nicht nach Rössings Vorschrift, sondern nach der folgenden zu erhalten: Man stellt sich eine siedend heifse Lösung von 8 g Oxalsäure und 7 g Ammonoxalat her (70 ccm). Die Sulfosalzlösungen werden in einem Becherglas von 400—500 ccm

Inhalt gemischt und mit doppeltnormaler Essigsäure angesäuert. Man gießt sogleich die Oxalatlösung ein und erhitzt eine Stunde lang in einem siedenden Wasserbad. Man verdünnt auf 250 bis 300 ccm, leitet Schwefelwasserstoff ein und erhitzt 20—30 Minuten zum Sieden. Nun dreht man die Flamme aus und unterbricht den Gasstrom 5—10 Minuten später. Man filtriert durch einen gewogenen Goochtiegel und dekantiert siedend heiſs zweimal mit einer schwefelwasserstoffgesättigten, einprozentigen Lösung von Oxalsäure und zweimal mit essigsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser. Beide Flüssigkeiten sättigt man sich vor Gebrauch, indem man während des Erhitzens Gas in die Spritzflasche einleitet. Man bringt den Niederschlag mit letzterem Waschwasser auf das Filter, die letzten Reste werden mit der Federfahne von der Glaswand losgelöst, man wäscht, bis das Filtrat frei ist von Oxalsäure (prüfen mit Chlorcalcium). Der Tiegel wird im Kohlensäurestrom zum konstanten Gewicht erhitzt (S. 22). Die Filtrate dampft man in einer Porzellanschale ein, spült sie in eine Platinelektrolysierschale und elektrolysiert mit 0.2 bis 0.3 Amp. Nach 6 Stunden fügt man 8 ccm Schwefelsäure, 1 : 1 verdünnt, hinzu und unterbricht nach weiteren 18 Stunden. Das Bad kann in einer zweiten Schale auf Zinnfreiheit geprüft werden. Sollte Ammoniakgeruch auftreten, so fügt man etwas Schwefelsäure hinzu und läſst die Elektrolyse noch einige Zeit fortgehen. Die Schalen werden mit Alkohol und Äther getrocknet und gewogen.

Nach dieser Vorschrift sind die Versuche 1—4 der Tabelle S. 58 ausgeführt. Sie zeigen an Gemengen, die vom 1—27 fachen variieren, daſs für die Gewichtseinheit Antimonpentasulfid immer eine ziemlich konstante Menge, im Mittel 0.0525 g, Zinndisulfid ungelöst bleibt. Der Ausfall der Trennung ist unabhängig vom Verhältnis der Zinnmenge zur Oxalatmenge.

Das Disulfid bleibt beim Antimonniederschlag. Um zu ermitteln, wie es sich beim Erhitzen auf 300° verhält, filtrierte ich die Fällung aus 10 ccm Zinnsulfosalzlösung, entsprechend 0.1017 g Zinn, in einen Goochtiegel. Der Niederschlag ist schleimig, verstopft das Filter nach kurzer Zeit und ist somit nur mangelhaft auszuwaschen; ein fehlerfreies Resultat ist von vornherein ausgeschlossen. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 230° und höher wurde der Tiegel konstant während zwei Stunden Erhitzens auf 300°. Er enthielt 0.1591 g Substanz, die, als Disulfid berechnet, 0.1032 g, als Mono-

sulfid 0.1252 g Zinn entspricht. Das zu hohe Gewicht der Antimontrisulfidtiegel resultiert somit aus einem Gehalt an Zinn, der als Disulfid zu berechnen ist. Die zweitletzte Spalte der Tabelle gibt die Summe des so gefundenen Zinns mit dem elektrolytisch bestimmten. Diese Zahlen müssen mit der angewandten Zinnmenge übereinstimmen. Alle Versuche, bei denen das der Fall ist, sind als beweiskräftig anzusehen.

Sowohl Clarke wie auch Lesser und Rössing schreiben vor, dafs die Trennung ein zweites Mal zu wiederholen ist. Ich führte Versuch 5 aus, ungefähr mit den Mengenverhältnissen, wie sie aus der erstmaligen Trennung hervorgehen, unter Einhalten derselben Arbeitsbedingungen wie bei Versuch 1—4. Das Resultat zeigt, dafs die Trennung noch etwas weiter geführt wird, dafs sie aber, wie aus den Ergebnissen von 1—4 vorauszusehen war, bei weitem nicht vollständig wird.

Die nun folgenden Versuche mufsten lehren, ob dieses nach den Literaturangaben nicht erwartete Resultat von dem Umstande herrührt, dafs ich von der Vorschrift abgewichen bin. Trotzdem sich Zinnsulfid in Ammonoxalatoxalsäure viel leichter löst wie in der Säure allein, ist es denkbar, dafs die Säure aus einem Gemisch der Sulfide mehr Zinn herauszulösen vermag, wie das primäre Salz. Ich führte Versuch 6 möglichst in Anlehnung an Rössings Vorschrift aus: Das Gemisch der Sulfosalzlösungen wurde mit Wasserstoffperoxyd entfärbt und mit wenig Salzsäure angesäuert. Ich fügte eine siedend heifse Lösung von 25 g Oxalsäure hinzu, verdünnte auf 400 ccm, leitete Schwefelwasserstoff ein, und zwar 35 Minuten siedend und weiter 10 Minuten nach dem Abdrehen der Flamme. Das Resultat zeigt, dafs die Trennung nach Rössings Vorschrift weniger vollkommen ist wie nach der meinigen, obschon 25 g Oxalsäure verwendet werden anstatt 15 g Ammonoxalat nach meiner Vorschrift. Die zwei nächsten Versuche 7 und 8 führte ich nochmals mit Oxalsäure aus (30 g). Ich benutzte jedoch zum teil meine Erfahrungen, indem ich die Sulfosalzlösungen mit Essigsäure ansäuerte statt mit Salzsäure und die Oxalsäure vor dem Sieden längere Zeit bei Wasserbadtemperatur einwirken liefs. Der Vergleich dieser Versuche mit 1—4 und 5 zeigt, dafs Ammonoxalat oder Oxalsäure beide in der gleichen Weise wirken, sofern von der letzteren das doppelte Quantum angewendet wird, dafs es dagegen vorteilhaft ist, die Sulfosalzlösung mit ver-

dünnter Essigsäure anzusäuern anstatt mit Salzsäure, und dafs das Oxalat einige Zeit einwirken mufs, bevor man Schwefelwasserstoff einleiten und zum Sieden erhitzen darf. In den folgenden Versuchen 9—12 prüfte ich verschiedene Abänderungen, die nach dem Vorangegangenen keine Verbesserung des Resultates erwarten liefsen.

Versuch 9. Sulfosalz mit Salzsäure gefällt, 25 g primäres Ammonoxalat gelöst, erhitzt; beide gemischt. Auf 400 ccm verdünnt, $^1/_2$ Stunde Wasserbad, 35 Minuten siedend Schwefelwasserstoff einleiten.

Versuch 10. Sulfosalz mit Salzsäure gefällt, 10 g primäres Ammonoxalat gelöst, erhitzt; beide gemischt. Sogleich auf 400 ccm verdünnt, 30 Minuten siedend Schwefelwasserstoff einleiten.

Versuch 11. Sulfosalz mit Salzsäure gefällt, 10 g primäres Ammonoxalat gelöst, erhitzt; beide gemischt. $^1/_2$ Stunde Wasserbad, auf 400 ccm verdünnt, 45 Minuten siedend Schwefelwasserstoff einleiten.

Versuch 12. Sulfosalz mit Essigsäure gefällt. 15 g primäres Ammonoxalat fest zugefügt. 1 Stunde Wasserbad, auf 250 ccm verdünnt, 15 Minuten siedend Schwefelwasserstoff einleiten.

Alle bisher erwähnten Versuche zeigen, dafs die Stärke der Säure, mit der das Sulfosalz zersetzt wird, von grofsem Einflufs auf das Resultat ist. Kohlensäure ist nicht zu gebrauchen, da sie das Salz nicht zerlegt, dagegen führte ich Versuch 13 mit Weinsäure aus.

Versuch 13. Sulfosalz mit 2 g Weinsäure gefällt. 15 g primäres Ammonoxalat gelöst, erhitzt; beide gemischt. 1 Stunde Wasserbad, auf 280 ccm verdünnt, 25 Minuten siedend Schwefelwasserstoff einleiten:

Weinsäure gibt genau das gleiche Resultat wie Essigsäure (vergl. Versuch 2).

Ich versuchte, die Sulfide im Augenblick ihrer Entstehung mit dem Oxalat wirken zu lassen:

Versuch 14. Sulfosalz mit 7 g neutralem Ammonoxalat (heifs, gelöst) gemischt. 8 g Oxalsäure (heifs, gelöst) zugefügt. $^1/_2$ Stunde Wasserbad. Auf 350 ccm verdünnt, 10 Minuten siedend Schwefelwasserstoff einleiten.

Versuch 15. Sulfosalz einfliefsen lassen in heifse Lösung von 15 g primärem Ammonoxalat (250 ccm). 1 Stunde Wasserbad. 20 Minuten siedend Schwefelwasserstoff einleiten.

Die Resultate sind weniger gut, wie es zu erwarten war. Die Sulfide sind durch eine allzu starke Säure, Oxalsäure, ausgefällt worden.

Endlich setzte ich an Stelle des Ammonoxalats diejenigen der anderen Alkalimetalle.

Versuch 16. Sulfosalz mit verdünnter Essigsäure gefällt. 15 g primäres Kaliumoxalat gelöst, erhitzt; beide gemischt. 1 Stunde Wasserbad, 30 Minuten siedend Schwefelwasserstoff einleiten.

Versuch 17. Sulfosalz mit verdünnter Essigsäure gefällt. 15 g primäres Natriumoxalat gelöst, erhitzt; beide gemischt. Auf 300 ccm verdünnt. 5 Stunden lang auf 80° erwärmt, siedend 45 Minuten Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Der letzte Versuch zeigt, dafs langes Stehen bei einer Temperatur, niedriger wie die des Wasserbades, das Resultat ungünstig beeinflufst. Es fällt auf, dafs das Kaliumsalz ein besseres, das Natriumsalz ein schlechteres Resultat liefert, wie das Ammonsalz. Offenbar übt der Umstand einen Einfluſs aus, dafs das erstgenannte bei Siedehitze das leichtest lösliche ist von allen dreien. Dagegen scheinen Anteile der fixen Salze unausgewaschen im Tiegel zurückgeblieben zu sein. Deshalb sind die aus der Differenz der Antimonzahl korrigierten Zinnzahlen so auffällig hoch. Es ist zu empfehlen, mit Ammonoxalat zu arbeiten.

Nach Ratner[1] geht die Trennung nach Clarke-Rössing vollständig in einer Operation vor sich, sofern nur mit einer Verdünnung von 600—700 ccm für 0.5 g Zinn gearbeitet wird. Obschon ich nicht erwarten durfte, durch eine verdünntere Oxalsäure eine günstigere Einwirkung auf das Sulfidgemisch zu erhalten, wie durch eine konzentrierte, führte ich den Versuch aus:

Versuch 18. Sulfosalz mit verdünnter Essigsäure angesäuert, 30 g Oxalsäure gelöst, erhitzt; beide gemischt. Auf 700 ccm verdünnt, $^1/_2$ Stunde Wasserbad, 1 Stunde Schwefelwasserstoff siedend einleiten.

Aus der Vergleichung mit Versuch 7, der unter denselben Umständen, nur mit einer konzentrierter gehaltenen Lösung ausgeführt wurde, mufs geschlossen werden, dafs bei Ratners Beobachtung wahrscheinlich ein Irrtum mit unterlaufen ist.

Alle Versuche ergeben, dafs die Trennung nach Rössing

[1] Ratner, *Chem. Ztg.* **26**, 873.

nur in beschränktem Maſse möglich ist. Eine für die Gewichtseinheit Antimonpentasulfid fast konstante Menge Zinndisulfid bleibt zurück, und da bei jeder Wiederholung der Operation die Antimonsulfidmenge dieselbe bleibt, ist nicht zu erwarten, dass die Trennung jemals eine vollständige wird. Zum Schluſs führe ich das Resultat einer doppelt ausgeführten Trennung an, die unter Beobachtung aller Erfahrungen ausgeführt wurde:

Versuch 19. Sulfosalz mit verdünnter Essigsäure angesäuert. 15 g primäres Ammonoxalat gelöst, erhitzt; beide gemischt. $^3/_4$ Stunde Wasserbad, auf 350 ccm verdünnt, siedend Schwefelwasserstoff einleiten. Durch Papier filtriert und gelöst in Schwefelammon. Gefällt mit Essigsäure. 10 g primäres Ammonoxalat gelöst, erhitzt, zugemengt. $2^1/_4$ Stunden Wasserbad, auf 300 ccm verdünnt. Siedend Schwefelwasserstoff einleiten.

Da es nicht gelingt, das Gemisch der Sulfide von Zinn und Antimon mittels Oxalsäure vollständig zu trennen, versuchte ich diese in konzentrierter Salzsäure am Rückfluſskühler zu lösen, Ammonoxalat zuzufügen und nun das Antimon mittels Schwefelwasserstoff niederzuschlagen. Ich griff hiermit auf die ursprüngliche Clarkesche Methode zurück:

Ich löste das Sulfidgemenge in einem Erlenmeyerkölbchen von 100 ccm Inhalt mit eingeschliffenem Kühlerrohr in konzentrierter Salzsäure durch Erwärmen bis zum Sieden. Nach dem Abkühlen spülte ich in ein Becherglas von 400 ccm Inhalt. Ich fügte eine Lösung von Ammonoxalat hinzu, sodaſs die Salzsäure reichlich abgesättigt war, verdünnte auf 250 ccm und leitete Schwefelwasserstoff ein. Das Antimon fiel erst nach einigem Einleiten, jedoch vollständig aus. Infolge der groſsen Menge Chlorid, die sich im Filtrat findet, ist die elektrolytische Abscheidung des Zinns nicht durchzuführen. Die Zuverlässigkeit der Antimonzahlen erteilt jedoch den Versuchen völlig entscheidenden Wert.

Diese Arbeitsweise bietet bedeutend mehr Schwierigkeiten und viel mehr Fehlerquellen, wie diejenige nach Rössing, und doch lehren die Versuche 20 und 21, daſs auch nach Clarke eine völlige Trennung nicht zu erzielen ist, auch nicht, wenn es sich um eine sehr kleine Zinnmenge handelt.

Da beim Arbeiten nach Rössings Vorschrift die durch das Antimonsulfid zurückgehaltene Menge Zinn beim Einhalten ähnlicher Versuchsbedingungen sich in hohem Maſse proportional ändert mit

Nummer	Angewandt			Gefunden				Zinn[1] korrigiert	Bei 1 g Sb_2S_5 verbleiben g SnS_2
	Antimon g	Zinn g	Pro 1 g Sb Sn g	Antimon g	Fehler	Zinn g	Fehler		
1	0.2322	0.0510	0.2195	0.2480	+0.0158	0.0353	−0.0157	0.0497	0.0573
2	0.1855	0.0510	0.2747	0.1962	+0.0107	0.0409	−0.0101	0.0506	0.0485
3	0.0924	0.1017	1.100	0.0982	+0.0058	0.0963	−0.0054	0.1016	0.0526
4	0.0464	0.2555	5.517	0.0492	+0.0028	0.2512	−0.0043	0.2538	0.0518
5	0.1855	0.0104	0.0561	0.1908	+0.0053	0.0061	−0.0043	0.0110	0.0243
6	0.0924	0.1017	1.100	0.1001	+0.0077	0.0952	−0.0065	0.1021	0.0694
7	0.1855	0.0510	0.2747	0.1972	+0.0117	—	—	—	0.0530
8	0.1855	0.0102	0.0550	0.1910	+0.0055	0.0050	−0.0052	0.0100	0.0249
9	0.0924	0.1017	1.100	0.0991	+0.0067	0.0951	−0.0066	0.1011	0.0603
10	0.0924	0.1017	1.100	0.1037	+0.0113	0.0908	−0.0109	0.1011	0.1025
11	0.0924	0.1017	1.100	0.1003	+0.0079	0.0940	−0.0077	0.1011	0.0714
12	0.1855	0.0510	0.2747	0.1995	+0.0140	0.0374	−0.0136	0.0502	0.0637
13	0.1855	0.0510	0.2747	0.1963	+0.0108	0.0400	−0.0110	0.0499	0.0491
14	0.0924	0.1017	1.100	0.0992	+0.0068	0.0952	−0.0065	0.1014	0.0616
15	0.0924	0.1017	1.100	0.0992	+0.0068	0.0951	−0.0066	0.1013	0.0616
16	0.0924	0.1017	1.100	0.0977	+0.0053	0.0976	−0.0041	0.1025	0.0487
17	0.0924	0.1017	1.100	0.1005	+0.0081	0.0957	−0.0060	0.1030	0.0733
18	0.1855	0.0510	0.2747	0.1983	+0.0128	0.0395	−0.0115	0.0512	0.0569
19	0.0924	0.1017	1.100	0.0970	+0.0046	0 0986	−0.0031	0.1028	0.0415
20	0.1855	0.0510	0.2747	0.1940	+0.0085	—	—	—	0.0385
21	0.1855	0.0051	0.0275	0.1888	+0.0033	—	—	—	0.0152
22	0.1855	0.1017	0.5483	0.2046	+0.0191	0.0850	−0.0167	0.1024	0.0866

[1] Gefunden durch Addition des gefundenen Zinns mit dem aus der Differenz der Antimontrisulfidzahlen als Zinndisulfid berechneten.

der Antimonmenge, war ich versucht, die Anwendung eines Korrektionsfaktors vorzuschlagen. Nun sind aber alle meine Zahlen an Lösungen von einer Beschaffenheit erhalten, wie man sie im Laufe der Analyse nie begegnet. Sie enthalten nur einen minimalen Überschufs an Alkalisulfid und fast kein Polysulfid. Eine Trennung, durchgeführt mit einer Lösung, der ich eine tiefgelbe Lösung von Schwefel in Schwefelalkali zugefügt hatte, ergab aber ein ganz unzureichendes Resultat (Versuch 22), das zeigt, dafs der Ausfall der

Trennung aufserordentlich stark abhängt von der Menge des im Sulfidgemisch enthaltenen elementaren Schwefels. Nun erhält man in der Praxis die Lösungen von stark wechselndem Polysulfidgehalt; dieser verändert sich sogar in ein und derselben Lösung beständig durch Luftoxydation.

Bevor also an die Einführung eines Korrektionsfaktors gedacht werden konnte, mufste ein Verfahren gesucht werden, das erlaubt, alle Verbindungen zu entfernen, die dem Sulfidgemisch Schwefel zuführen können. Das Polysulfid kann durch Kaliumcyanid in unschädliches Rhodanid überführt werden; die Lösungen enthalten aber zudem wechselnde Mengen an Thiosulfat, das nicht verändert wird.

Der Schwefel aller dieser Verbindungen läfst sich vollständig entfernen durch Oxydation mittels Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Alkalihydroxyd. Zugleich wird auch der Sulfidschwefel in Sulfat umgewandelt, und sobald nur durch geeignete Zusätze vorgesorgt wird, dafs sich keine Zinn- oder Antimonverbindungen ausscheiden, erhält man eine Lösung, die beim Ansäuern mit Oxalsäure keinen Schwefel ausscheidet und aus der Zinn durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird.

Nach vielen Versuchen ist es mir gelungen, auf diesem Wege ein Verfahren zu finden, das gestattet, das bisher kaum befriedigend gelöste Problem der Trennung der zwei Metalle durch eine einmalige Operation vollkommen zu lösen.

Die Sulfosalzlösung wird versetzt mit Alkalihydroxyd und Weinsäure, so dafs das erstere beträchtlich überwiegt, und völlig oxydiert durch Erhitzen mittels starken Wasserstoffperoxyds. Man gibt einen Überschufs Oxalsäure hinzu, kocht das Oxydationsmittel völlig weg und leitet in die siedend heifse, konzentrierte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff ein. Nach einiger Zeit verdünnt man mit siedendem Wasser und löscht später die Flamme, ohne den Gasstrom zu unterbrechen. Nun filtriert man durch einen Goochtiegel wie oben erwähnt. Wenn eine entsprechende Menge Oxalsäure zugegen ist, fällt das Antimonpentasulfid mit an Eisenoxyd erinnernder Farbe tieforange und vollkommen zinnfrei aus.

Es ist wichtig, das Peroxyd vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs vollständig zu entfernen und die Fällung siedend heifs vorzunehmen. Das erstere gelingt durch Sieden der sauren Lösung. Wird die Fällung in der Kälte ausgeführt, so erhält

man auch bei wiederholter Operation nur sehr unzureichende Resultate.

Die Oxydation der Sulfosalzlösung in Gegenwart von Weinsäure gelingt glatt ohne irgend welche Trübung, wenn man Kali, Natron oder Ammoniak zufügt. Ich ziehe das erstere vor. Trotzdem ich, der Vorteile des Ammoniaks bewufst, immer wieder auf dieses griff, zeigte es sich ausnahmslos, dafs die Trennung in Gegenwart von fixen Alkalien eine beträchtlich vollkommenere ist. Natron hat den bedeutenden Nachteil gegenüber dem Kali, dafs seine sauren Oxalate in der Hitze sehr viel schwerer löslich sind.

Dadurch, dafs das Einleiten des Schwefelwasserstoffs von Beginn an in der Hitze ausgeführt wird, scheidet sich meistens ein Teil des Antimonsulfids festhaftend an dem Einleitungsrohr und an der Wandung des Fällungsgefäfses ab (vergl. S. 22). Dieser kleine Anteil mufs durch einen Tropfen frischen Ammonsulfids gelöst, die Lösung mit Essigsäure gefällt und der Niederschlag zum Antimonsulfid hinzufiltriert werden.

Um die Trennung vollkommen durchzuführen, halte man sich an folgende Vorschrift:

Die Natrium- oder Kaliumsulfosalzlösung, nicht über 0.3 g des Metallgemisches enthaltend, wird in einem Becherglas von 500 ccm Inhalt aus Schottschem Glas versetzt mit einer Lösung von 6 g reinstem Kali ($^1/_3$ der Summe der Gewichte von Weinsäure und Oxalsäure) und 3 g Weinsäure (10faches Maximalgewicht der beiden Metalle), die man vorsichtig von einem eventuell sich absetzenden Rückstand abgiefst. Man fügt aus einer Mefspipette doppelt so viel 30 %iges Wasserstoffperoxyd (Merckscher Präparat) hinzu, wie nötig ist, die Lösung völlig zu entfärben. Nun erhitzt man wenige Minuten zum Sieden, um die Thiosulfate zu oxydieren, bis die starke Sauerstoffentwickelung vorbei ist. Alles Peroxyd läfst sich durch Erhitzen der alkalischen Lösung auch während sehr langer Zeit nicht entfernen. Man kühlt etwas ab und gibt vorsichtig, mit aufgelegtem Uhrglas, eine heifse Lösung von 15 g reiner, umkrystallisierter Oxalsäure (5 g pro 0.1 g Metallgemisch) hinzu. Es entwickelt sich ziemlich viel Kohlensäure. Um nun das Peroxyd völlig zu zerstören, läfst man während 10 Minuten kräftig sieden. Das Volum der Flüssigkeit beträgt 80—100 ccm. Jetzt wird ein rascher Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet. Während einer, nach der Zinnmenge verschiedenen Zeitdauer entsteht zunächst nur eine weifse Trübung. Nach 5—10 Minuten erst färbt sich die

Lösung orange, und nun fällt das Antimon. Von diesem Punkte ab gerechnet, verdünnt man nach einer Viertelstunde mit siedend heifsem Wasser auf 250 ccm. Nach einer weiteren Viertelstunde entfernt man die Flamme, 10 Minuten später wird der Gasstrom unterbrochen und man filtriert durch einen Goochtiegel. Man dekantiert zweimal mit 1%iger Oxalsäure und zweimal mit sehr verdünnter Essigsäure und bringt mit letzterer den Niederschlag in den Tiegel. Beide Waschwässer sind siedend heifs und mit Schwefelwasserstoff gesättigt anzuwenden.

Man erhitzt den Tiegel nach S. 23 im Kohlensäurestrom zum konstanten Gewicht. Das Filtrat wird eingedampft und nach S. 49 unter späterer Zugabe von 5 ccm Schwefelsäure 1 : 1 der Elektrolyse unterworfen.

Belege:

Angewandt		Gefunden	
Antimon	Zinn	Antimon	Zinn
0.0463	0.2555*	0.0462	0.2532
0.0463	0.2041	0.0463	0.2005
0.0463	0.1017	0.0461	0.1011
0.0463	0.1017	0.0462	0.1001
0.0924	0.2041	0.0922	0.2020
0.0924	0.0103	0.0923	0.0113
0.1855	0.1017	0.1853	0.0999

* Beim ersten Versuch war das Gemisch der Sulfosalzlösungen mit sehr viel Polysulfidlösung versetzt worden.

Resultate.

Antimon. Die Bestimmung als Trisulfid liefert vortreffliche Zahlen. Die Beanstandung, die die Methode erfahren hat, ist durchaus ungerechtfertigt. Sie übertrifft alle anderen an Genauigkeit, leichter und rascher Ausführbarkeit.

Die Bestimmung als Tetroxyd, wie sie Bunsen vorschlug, und wie sie neuerdings von Brunk und Rössing empfohlen wird, ist gut.

Die elektrolytische Bestimmung aus Alkalisulfidlösung gibt bei Anwendung von Natriumsulfit oder Kaliumcyanid konstante Resultate. Ohne Reduktionsmittel ist man vom Zufall abhängig, ob überhaupt bei rechtzeitigem Unterbrechen jemals alles Metall abgeschieden erhalten werden kann. Dauert die Elektrolyse über eine gewisse Zeit, oder ist zu Beginn schon Polysulfid zugegen, dann findet eine vollständige Abscheidung nicht statt.

Zinn. Die beste Methode zur Zinnbestimmung ist die elektrolytische Abscheidung aus Oxalsäure nach Classen. Bei Abwesenheit von Chloriden erhält man theoretische Zahlen.

Die elektrolytische Abscheidung aus Ammonsulfid ist zu verwerfen, da das Metall sich sehr schwammig abscheidet und immer zu hohes Gewicht zeigt. Sie ist vollständig durch die erste zu ersetzen.

Trennung. Die Methode nach Clarke-Rössing erlaubt keine vollständige Trennung, auch nicht beim Wiederholen der Operation. Die Trennung wird eine in einer Operation vollständige, wenn man die Sulfosalze in stark alkalischer Lösung bei Gegenwart von Weinsäure völlig oxydiert, nun Oxalsäure hinzufügt und bei Siedehitze das Antimon mit Schwefelwasserstoff ausfällt.

Anhang.

Literaturübersicht.

R. Bunsen, Unterscheidung und Trennung des Arseniks von Antimon und Zinn. [*Ann. Chem. Pharm.* **106** (1858), 3.]

F. W. Clarke, On a new Method of Separating Tin from Arsenic, Antimony, and Molybdenum. [*Chem. News* **21** (1870), 124.]

R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. 6. Aufl. 1875.

E. Lesser, Inaug.-Dissertation: Über einige Trennungs- und Bestimmungsmethoden des Arsens, Zinn und Antimons. Berlin 1886. [Ref.: *Zeitschr. analyt. Chem.* **27**, 218.]

Ad. Lecrenier, Über die elektrolytische Bestimmung des Antimons. [*Chem. Ztg.* **13** (1889), 1219.]

Th. Paul, Zur quantitativen Bestimmung des Antimons und über den Gooch-schen Tiegel. [*Zeitschr. analyt. Chem.* **31** (1892), 537.]

Alex. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse. III. Aufl. 1892.

Alex. Lwoff, Beitrag zur Bestimmung von Arsen und Antimon. Inaug.-Dissert' Zürich 1893.

O. Brunk, Über die Bestimmung des Antimon als antimonsaures Antimonoxyd. [*Zeitschr. analyt. Chem.* **34** (1895), 171.]

P. Jannasch, Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse. 1897.

H. Ost, Die Elektroanalyse. [*Zeitschr. angew. Chem.* **1897**, 325.]

H. Ost und W. Klapproth, Die Fällung des Antimons aus seinem Sulfosalz durch Elektrolyse mit Anwendung eines Diaphragmas. [*Zeitschr. angew. Chem.* **1900**, 827.]

— — Die Fällung des Zinns aus seinem Sulfosalz und seine Trennung von Antimon durch Elektrolyse. [*Zeitschr. angew. Chem.* **1901**, 817.]

Alex. Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie I, 1901.

A. Rössing, Trennung von Kupfer, Blei, Antimon und Zinn in Legierungen. [*Zeitschr. analyt. Chem.* **41** (1902), 1.]